

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

**UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER**

VERTRETEN DURCH

H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

175. BAND, 1. HEFT

MIT 13 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 1. JUNI 1960)



SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN

1960

Alle Rechte, einschließlich das der Übersetzung in fremde Sprachen und das der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung, vorbehalten. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Springer-Verlag OHG / Berlin · Göttingen · Heidelberg
Printed in Germany

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH

Inhalt des 175. Bandes

Originalabhandlungen

	Seite
ABD EL RAHEEM, A. A., A. S. MOUSTAFA and ABDEL-AZIZ AMIN, Omega Chrome Green BLL: A New Analytical Reagent. With 5 Figures in the Text	19
BENÍŠEK, L., Über die polarographische Bestimmung von Cystin und Cystein in der Wolle. Mit 7 Textabbildungen	244
CHATURVEDI, G. K., and A. K. BHATTACHARYA, Estimation of Potassium by Precipitation with Sodium Cobaltnitrite	401
CSÁNYI, L. J., and F. SZÖKE, Oxalate Interference in Cerimetry. With 1 Figure in the Text	187
EISENBRAND, J., und H. W. EICH, Eine Methode zur Bestimmung des Monomerengehaltes im Polystyrol und daraus hergestellten Fertigerzeugnissen. Mit 1 Textabbildung	4
FAUST, H., Zur spektroskopischen ¹⁵ N-Bestimmung unter Verwendung eines Stufenfilters. Mit 4 Textabbildungen	9
GEBAUER, W., and A. SPANG, Die Bestimmung geringer Selengehalte in Kupfer als Piazselenol nach Abtrennung auf trockenem Wege. Mit 3 Textabbildungen	175
GREGOROWICZ, Z., Bemerkungen zur colorimetrischen Bestimmung von Vanadium mit Phosphorwolframsäure. Mit 5 Textabbildungen	161
HALÁSZ, I., und W. SCHNEIDER, Prinzip eines neuartigen, nichtelektronischen Integrators mit Ziffernregistrierung. Mit 2 Textabbildungen	94
HARTMANN, H., und G. STRÖHL, Sauerstoffbestimmung an Oxyden der 2. Hauptgruppe. Mit 4 Textabbildungen	84
HORÁČEK, J., Z. MALKUS und I. SCHOBEROVÁ, Die colorimetrische Bestimmung von ϵ -Caprolactam. Mit 6 Textabbildungen	415
HUBICKI, W., und K. WIĄCEK, Potentiometrische Titrationen in der Lösung vom Triacetatsolvat des Trimethylaminacetats. Mit 5 Textabbildungen . .	97
ISSA, I. M., and M. G. E. ALLAM, Oxidation with Manganate Solutions. III. Reduction of Manganate with Hydrogen Peroxide and Bivalent Manganese. With 4 Figures in the Text	103
ISSA, I. M., and M. G. E. ALLAM, Oxidation with Manganate Solutions. IV. Determination of Monovalent Thallium. With 4 Figures in the Text	421
ISSA, I. M., and M. HAMDY, Oxidations with Potassium Permanganate in the Presence of Fluoride. IV. Determination of Ferrous Iron in Presence of Fluoride Ions	110
KAINZ, G., und H. HORWATITSCH, Zur Kenntnis der Oxydationsvorgänge bei der Elementaranalyse. 1. Mitteilung. Die Wirksamkeit der Oxydations-schicht bei der Preglschen C-H- und N-Bestimmung. Mit 4 Textabbildungen	166
KAINZ, G., und H. HORWATITSCH, Zur Kenntnis der Oxydationsvorgänge bei der Elementaranalyse. II. Mitteilung. Herstellung hochaktiver Rohrfillungen für die N-Bestimmung. Mit 5 Textabbildungen	272
KISS, S. A., Die jodometrische Arsenbestimmung im technischen Calciumarsenat	81
KNAPSTEIN, H., Zur Bestimmung von Strontium-90 in Wasserproben durch Ionenaustauschverfahren. Mit 1 Textabbildung	255
LITEANU, C., GH. MURGU und L. MARINESCU, Beiträge zur komplexometrischen Bestimmung von Kationengemischen. II. Über die komplexometrische Titration des Zinks und Kupfers in Gegenwart von Murexid als Indicator . .	1
MÁZOR, L., und M. PÁPAY, Photometrische Bestimmung der Tetracycline auf Grund ihrer mit Ammoniummolybdat gebildeten Komplexe. Mit 5 Textabbildungen	355

MENKE, H., und G. HERRMANN, Über die polarographische Bestimmung des Urans und seine Abtrennung durch Lösungsmittlextraktion in Gegenwart von Phosphat. Mit 8 Textabbildungen	324
MEYER ZU RECKENDORF, W., Polyester als stationäre Phasen in der Gaschromatographie. Mit 7 Textabbildungen	350
NJEGOVAN, V. N., und M. KRANJČEVIĆ, Über die Bestimmung der Trockensubstanz in der Milch sowie des Wassergehaltes in der Butter und des Extraktes von Wein mit wasserfreiem Natriumsulfat bzw. Infusorienerde als Verteilungsmittel	428
PANDE, C. S., and T. S. SRIVASTAVA, Analytical Aspects of some Organic Acids, Part VI. Direct Complexometric Titration of Iron(III) with Disodium Salt of Ethylene-diaminetetra-acetic Acid (EDTA) and Indirect EDTA Titration of Zirconium and Thorium Using o- and p-Cresotic Acids as Indicators . .	29
POLAK, H. L., und G. DEN BOEF, Die Anwendung von Kaliummanganat in der quantitativen Analyse. V. Die Stabilität von Kaliummanganatlösungen bei höheren Temperaturen	265
RAO, CH. BHEEMASANKARA, and V. VENKATESWARLU, Analytical Application of Embelin. Part I. Estimation of Uranium and Thorium and their Separation	114
RAO, G. GOPALA, Note (Interferences in Cerimetric Titrations)	195
ROTZSCHE, H., Über Fluorchemie. IV. Gas-Flüssigkeits-Chromatographie von Fluorcarbonen. Mit 10 Textabbildungen	338
SASTRY, T. P., and SAMUEL A. PRATT III, A Screened Indicator of Methyl Orange with Sulfonated Copper Phthalocyanine	182
SCHULEK, E., und A. ENDRŐI-HAVAS, Beiträge zur Bestimmung der gebundenen und freien Kohlensäure. I. Über die mikroanalytische Bestimmung von Alkalicarbonat und Alkalihydroxyd nebeneinander	241
VEBERSÍK, V., Elektrolytische und elektrochemische Abscheidung des Radiums D, Radiums E und Poloniums aus Äthylendiamintetraacetatlösung. Mit 3 Textabbildungen	405
WROŃSKI, M., Anwendung von mercuriertem Phenolphthalein und Fluorescein in der chemischen Analyse. Mit 2 Textabbildungen	432
ZIEGLER, M., und H. SZRZESNY, Die photometrische Bestimmung des Silbers als kolloidales Silbersulfid in nichtwässriger Phase. Mit 2 Textabbildungen .	321

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Literatur (A. I. M. KEULEMANS; G. KORTÜM; F. OEHME; K. CRUSE und R. HUBER)	34
Meßkreisänderungen an einem Baird-Flammenphotometer (R. C. MACDUFFEE) .	36
Einfluß der Raman-Spektren der Lösungsmittel auf die Fluoreszenzspektren gelöster Substanzen (C. A. PARKER)	36
Arbeitsvorschrift zur Reinigung von Dioxan und Isooctan für UV-spektroskopische Messungen (D. D. TUNNICLIFF)	36
Herstellung von Chromatogrammplatten für die Dünnschichtchromatographie (H. HÄUSSER)	36
Beschreibung eines transistor-bestückten, elektronischen Tropfenzählers (G. GEERINCK und J. HOSTE)	37
Einfache Meßeinrichtung mit Zählrohr (H. E. DOBBS) Mit 1 Textabbildung .	37
Trennung von Ionen mit sehr ähnlichen Eigenschaften mittels Verdrängung von Ionenaustauschern (B. TRÉMILLON; B. TRÉMILLON)	38
Trennung von Metallen durch Anionenaustausch (D. H. WILKINS und G. E. SMITH; J. S. FRITZ und D. J. PIETRZYK)	38
Papierchromatographie (D. VAN DER SIJDE und J. DE FLINES; G. KORTÜM und J. VOGEL; H. SULSER)	38

Papierelektrophorese (F. FRANĚK und J. MASTNER; S. M. IDU und N. B. CUCU; R. WALLNER und R. ULKE; D. ALBERS)	39
Polarographie (C. P. TYLER und J. H. KARCHMER; J. H. KARCHMER; W. SEAMAN und W. ALLEN; J. H. KARCHMER; P. KABASAKALIAN und J. MCGLOT- TEN). Mit 1 Textabbildung	40
Analyse von Spaltproduktmischungen (E. L. GEIGER)	42
Neue Möglichkeiten der Anwendung von Quecksilber(II)-acetat als Reagens in der Titrimetrie nichtwäßriger Lösungen (K. K. KUNDU und M. N. DAS)	42
Neues Schema für die qualitative Analyse von Kationen und Anionen (G. B. S. SALARIA)	43
Beschreibung eines Schmelzpunktpolarisationsmikroskopes (K. HOZUMI und N. MORITA)	43
Wasserdampfdestillationsapparatur (G. S. DUBOFF)	44
Erschütterungsfreie Aufstellung von Mikrowaagen (W. SCHÖNIGER; W. R. KIRNER)	44
Literatur (R. ELLMER und H. WEIL)	281
Untersuchungen über individuelle Fehlerquellen bei der Mikroanalyse (H. GYSEL; H. GYSEL)	281
Spektralanalyse dünner Metallschichten (L. E. BERENŠTEIN und V. G. KORICKIJ)	281
Gaschromatographie (J. BUZON, P. CHOVIN, L. FANICA, R. FERRAND, G. GUIO- CHON, M. HUGUET, J. LEBBE, J. SERPINET und J. TRANCHANT; G. H. STEWART, S. L. SEAGER und J. C. GIDDINGS; T. FUKUDA; R. D. CONDON; R. R. ARNDT, W. J. NEL und V. PRETORIUS; R. A. BASSON, C. R. DE WET, W. NEL und V. PRETORIUS; J. U. WHITE, N. L. ALPERT, W. M. WARD und W. S. GALLAWAY; J. F. ROTH und R. J. ELLWOOD; F. M. NELSEN und F. T. EGGERTSEN; C. J. HARDY; F. H. POLLARD und C. J. HARDY; T. FUKUDA und T. OMORI; A. T. JAMES; E. R. ADLARD; G. T. PIEROTTI; J. H. PUR- NELL; D. W. GRAND und G. A. VAUGHAM; G. W. WARREN, J. F. HASKIN, R. E. KOUTREY und V. A. YARBOROUGH)	282
Zusammenhang zwischen R_f -Wert und Verteilungskoeffizienten (A. WAKS- MUNDZKI und E. SOCZEWIŃSKI)	285
Vergleichende Untersuchung über die Fällung der Sulfide (J. O. PAGE, A. R. MACHEL und J. W. RAMSEY)	285
Beschreibung neuer Chelatbildner für komplexometrische Titrationsen (D. C. PRIEST, F. S. SADEK, J. F. BUNNETT und C. N. REILLEY)	286
Bestimmung der freien Säure in dem analytischen Reagens „Metaphosphor- säure“ (H. A. FLASCHKA und W. E. WOLFRAM)	286
Indikatoren (S. J. LYLE; D. I. REES und W. I. STEPHEN; R. C. PAUL, J. SINGH und S. S. SANDHU; R. C. PAUL, J. SINGH und S. S. SANDHU)	286
Glasapparatur zur Bestimmung von Sauerstoff (J. MUZYCZUK)	287
Stabilisierte Strahlenquelle für photoelektrische Analysen (G. I. ŽURAVLEV; L. ERDEY, E. GEGUS und E. KOCIS)	288
Galvanisches Element zum Nachweis kleiner Mengen gasförmiger, flüssiger oder fester Substanzen (A. BERTON)	288

II. Analyse anorganischer Stoffe

Komplexometrische Bestimmung von Natrium (A. HOLASEK und M. DUGAND- ŽIĆ)	44
Kalium (F. MODREANU und N. IORGA; H. J. HAMBURGER; W. KROMREY; F. MODREANU und N. IORGA; H. J. HAMBURGER; K. J. KARRMAN, E. BLADH und P.-O. GEDDA)	45
Kupfer (B. K. SADANANDA RAO und G. S. LADDHA; W. BERNDT und J. ŠARA)	46
Extraktion von Silberdithionat mit Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform (N. SUZUKI)	46
Entfernung der störenden Kationen bei der maßanalytischen Bestimmung von Calcium und Magnesium mit ÄDTA (J. P. RILEY; J. P. RILEY)	47

Radiometrische Methode zur komplexometrischen Ca-, Sr- und Mg-Bestimmung (T. BRAUN, I. MAKSYM und I. GALATEANU)	48
Strontium (E. PUNGOR und I. KONKOLY THEGE)	48
Bestimmung kleiner Quecksilbermengen (H. GOTÔ und S. IKEDA)	49
Komplexometrische Bestimmung von Bor neben Barium (O. BORCHERT; J. A. GAUTIER und P. PIGNARD; H. BALLCZO und G. DOPPLER)	49
Aluminium (I. V. TANANAEV und A. D. VINOGRADOVA; F. J. LANGMYHR und H. KRISTIANSEN)	50
Seltene Erden (F. W. LYTLE und H. H. HEADY; R. R. ŠVANGIRADZE; W. W. WENDLANDT; W. W. WENDLANDT und D. W. HAYES; W. W. WENDLANDT und R. G. SEWELL; V. PATROVSKÝ)	50
Thorium und die Seltenen Erden (K. Y. BRIL, S. HOLZER und B. RÉTHY)	52
Uran (S. I. SINJAKOVA und N. S. KLASOVA; W. J. MAECK, G. L. BOOMAN, M. C. ELLIOTT und J. E. REIN; W. J. MAECK, G. L. BOOMAN, M. C. ELLIOTT und J. E. REIN; F. HABASHI)	53
Silicium (F. J. LANGMYHR und P. R. GRAFF)	55
Spektralphotometrische Bestimmung von Germanium (O. B. SKAAR und F. J. LANGMYHR)	55
Mitfällung von Zirkonium bei der Fällung von Cer(III)-oxalat (V. P. ŠVEDOV, N. A. PAVLOVA und M. I. BULATOV)	56
UV-Spektralphotometrische Wismutbestimmung mit Perchlorsäure (Y. YAMAMOTO)	56
Photometrische Vanadiumbestimmung (G. V. RABOVSKIJ, T. F. KUZNECOVA und V. A. BELONOVOVA)	56
Verteilung der ¹⁸ O-Isotope im Kohlendioxyd (J. UNTERZAUCHER; W. G. MILLER und L. ANDERSON; D. B. DENNEY und M. A. GREENBAUM; M. L. BENDER und K. C. KEMP; W. E. VON DOERING und E. DORFMAN)	57
Peroxydisulfat (A. S. BABENKO und E. P. OPANASENKO; O. ROTOVÁ und J. ZÝKA)	57
Trennung von Selen und Tellur (V. L. PLOTNIKOV)	58
Bestimmung von Spuren Selen, Phosphor und Eisen (H. GUBSER)	58
Bestimmung von freiem Jod in wäßrigen Jodbromidlösungen (E. SCHULEK und K. BURGER; E. SCHULEK und K. BURGER)	59
Eisen (F. VYDRA, R. PŘIBIL und J. KÖRBL; F. L. MOORE, W. D. FAIRMAN, J. G. GANCHEFF und J. G. SURAK; H. SPECKER und E. JACKWERTH; H. A. L. MCKAY; E. JACKWERTH und H. SPECKER)	59
Kobalt (W. NIELSCH; D. I. ERISTAVI, F. I. BROUČEK und T. A. CIVCIVADZE; A. LANGER; N. SUZUKI und S. MUROI)	60
Bestimmung von Nickel mit α,β -Dioximinoacetoacetanilid (J. S. DAVE und A. M. TALATI; J. S. DAVE und A. M. TALATI)	62
Palladium (G. POPA, D. NEGOIU und G. BAIULESCU; G. POPA, D. NEGOIU und Gh. BAIULESCU)	62
Neues Reagens zur quantitativen Natriumbestimmung (V. A. SAZONOVA und V. N. LEONOV)	360
Kalium (R. PALOUŠ, V. PAVELKA und M. MÁRA; R. PALOUŠ, V. PAVELKA und M. MÁRA; K. RIEDLER und L. SCHREINER; N. P. PENCEFF; O. LUTZ)	360
Kupfer (J. MICHAL und J. ZÝKA J. MICHAL und J. ZÝKA; E. POPPER, L. PROINOV und R. GRĂCIUNEANU; F. BERMEJO-MARTÍNEZ und M. PAZ-CASTRO; F. BERMEJO-MARTÍNEZ und R. REY-MENDOZA; E. PAPAFIL, M. PAPAFIL, D. FURNICĂ und M. FURNICĂ)	362
Silber (L. R. KOENIG; I. GRECU; N. A. TANANAEV und A. P. ZOLOTUCHINA; R. L. SHRIMAL)	364
Beryllium (K. GYÖRBÍRÓ; P. N. KOVALENKO und O. I. GEJDEROVIČ; V. F. BAR-KOVSKIJ)	365
Indicator für die komplexometrische Titration von Calcium und Magnesium (A. A. ABD EL RAHEEM und A. S. MOUSTAFA)	366
Calcium (D. GOLDSTEIN; S. MIZOGUCHI und K. KOIZUMI)	366
Strontium (K. H. LIESER und W. HILD; A. S. GOLDIN, R. J. VELTEN und G. W. FRISHKORN)	367

Wachstum von BaSO_4 -Primärkristallen (A. K. BABKO und M. I. ŠTOKALO) . . .	368
Schnelle papierchromatographische Trennung von Ba, Ca, Sr und Mg (G. DE VRIES, M. J. HARDONK und K. H. J. BUSCHOW; C. J. VAN NIEUWENBURG und J. W. L. VAN LIGTEN; A. SCHLENKMANN)	368
Komplexometrische Bestimmung von Aluminium und Chrom(III) in Gemischen (C. LITEANU, I. CRIȘAN und C. CALU; R. PATZAK und G. DOPPLER) . . .	369
Seltene Erden (W. W. WENDLANDT und J. L. BEAR; S. MISUMI und T. TAKE-TATSU; T. I. GRIȘINA; R. DYBCZYNSKI; G. BRUNISHOLZ und J. P. QUINCHE; G. BRUNISHOLZ und M. RANDIN; G. BRUNISHOLZ und R. CAHEN; G. BRUNISHOLZ und E. VESCOVI; V. L. KUSTAS und G. V. LAZEBNAJA)	369
Uran (T. KANNO; D. I. RJABČIKOV, P. N. PALEI und Z. K. MICHAILOVA; V. M. ZVENIGORODSKAJA und M. I. RJANIČEVA; Z. I. DIZDAR und I. D. OBRENOVIĆ)	372
Plutonium (A. J. JOHNSON und E. VEJVODA)	374
Anwendung einiger Zuschläge bei der spektralanalytischen Bestimmung von seltenen Elementen (M. M. KOŠELEVA und T. I. KUZNECOVA)	374
Amperometrische Galliumbestimmung in Anwesenheit von Phosphat (N. N. ČUDINOVA)	375
Messen von radioaktivem Kohlenstoff (F. DUTKA, O. ORIENT und D. GAL) . . .	375
Reagens für die gravimetrische Bestimmung von Zirkonium (S. B. SANT und B. R. SANT)	375
Gasvolumetrische Bestimmung von Ammoniumsalzen (J. POLČIN)	376
Vanadium (P. BLANQUET)	376
Reinigung von Niobium von beigemengtem Titan (O. V. ALTŠULER, E. A. SUBBOTINA und A. F. AFANASEVA)	377
Bestimmung von Sulfid, Thiocyanat und Thiosulfat (F. L. HAHN; R. E. PRESS und K. A. MURRAY; P. SENISE; Z. KURZAWA)	377
Bestimmung von SO_2 und SO_3 in ihren Gemischen (E. PLANA EICHBERG) . . .	377
Colorimetrische Sulfatbestimmung (A. K. BABKO und L. V. MARKOVA)	377
Bestimmung von Chrom mit einer Genauigkeit von 0,1% (H. J. KEILY, A. ELDRIDGE und J. O. HIBBITS)	378
Molybdän (JU. A. BANKOVSKIJ, E. M. ŠVARC und A. F. IEVINŠ; A. I. BUSEV und CHANG FAN)	378
Fluor (J. BOGNÁR und L. NAGY; J. BOGNÁR und O. JELLINEK; Z. T. MAK-SIMYČEVA und V. CHAKIMOVA)	379
Konduktometrische Chloridbestimmung mit $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (G. B. PASOVSKAJA) . .	380
Mangan (I. G. RYSS und B. S. VITUCHNOVSKAJA)	381
Spektrophotometrische Bestimmung von Kobalt mit Äthylenglykol- bis (β -aminoäthyläther)-N,N'-tetraessigsäure (F. BERMEJO-MARTÍNEZ und M. PAZ-CASTRO)	381
Argon (M. KREJČÍ und J. JANÁK; J. JANÁK; J. JANÁK, M. KREJČÍ und H. E. DUBSKÝ)	437
Radiochromatographie von Erdalkaliionen (H. J. ARNIKAR und O. P. MEHTA; H. J. ARNIKAR und M. CHEMLA)	437
Spektralanalytische Magnesiumbestimmung (S. YANAGISAWA und Y. HASHIMOTO; C. FELDMAN). Mit 1 Textabbildung	438
Die volumetrische Bestimmung von Calcium in Gegenwart von Phosphat mit ÄDTA (R. G. YALMAN, W. BRUEGEMANN, P. T. BAKER und S. M. GARN; H. DIEHL und J. ELLINGBOE)	438
Komplexometrische Aluminiumbestimmung (A. A. BAŠKIRCEVA und E. M. JAKIMEC)	439
Abtrennung von Aluminium oder Uran (I. K. TATMI und S. N. TANDON) . . .	439
Volumetrische Bestimmung von μg -Mengen der Seltenen Erden (V. I. KUZNECOV und L. A. OCHANOVA)	440
Spektralphotometrische Bestimmung von Uran mit Flavonol (T. KANNO) . . .	441
Präzise Plutoniumbestimmungen im Makrobereich (G. R. WATERBURY und C. F. METZ)	441
Thallium (L. B. GINZBURG und A. P. ŠKROBOT; A. I. ZEBREVA und M. T. KOZLOVSKIJ)	442

Einfache Bestimmungsmethode für Cyanid und Sulfid nebeneinander sowie für Cyanid allein (M. WROŃSKI; M. WROŃSKI; T. MUKOYAMA)	443
Spektralphotometrische Bestimmung von Titan (A. K. MAJUMDAR und C. P. SAVARIAR; A. K. MAJUMDAR und C. P. SAVARIAR)	443
Trennung des Zirkoniums von Titan, Eisen(III), Aluminium (F. W. E. STRELOW; F. W. E. STRELOW; R. KLEMENT)	443
Formoltitration zur Ammoniakbestimmung (D. STOCKDALE)	444
Nitratbestimmung mit Brucin (Z. DEYL und M. EFFENBERGER)	444
Apparat für die Analyse von Nitraten und Stickoxyden (F. VRÁTNÝ)	445
Nachweis von geringen Mengen Nitrat und Nitrit (E. G. C. CLARKE)	445
Phosphor (H. KITAGAWA und N. SHIBATA; H. ROSENBERG M. ISHIBASHI und M. TABUSHI; J. C. GUFFY und G. R. MILLER)	446
Trennung des Antimon(V) von Kupfer, Cadmium, Kobalt und Eisen(III) (S. S. M. A. KHORASANI und M. H. KHUNDKAR)	447
Wismut (M. BOBELSKY und B. CARMON; L. BARCZA und E. KÖRÖS)	447
Niob (A. K. MAJUMDAR und A. K. MUKHERJEE; A. K. MAJUMDAR und A. K. MUKHERJEE)	448
Maßanalytische Bestimmung von Mikromengen Schwefelwasserstoff (E. KASPER; L. ERDEY und E. BÁNYAI)	449
Bestimmung von Sulfat (V. NICOLAESCU und S. IOAN)	449
Die Trennung von TeIV in salzsaurer Lösung (S. HIKIME, H. YOSHIDA und Y. UZUMASA)	449
Molybdän (H. GOTÔ und S. IKEDA; J. DOLEŽAL, B. MOLDAŇ und J. ZÝKA)	450
Die Abtrennung von Technetium-99 aus bestrahltem Uran-235 entweder durch Ausfällung zusammen mit Molybdat oder durch Anionenaustausch (F. ICHIKAWA)	450
Bestimmung von Mikrogrammengen Rhenium (K. S. PACHOMOVA und L. P. VOLKOVA)	451
Eisen (F. MARION und J. AUBRY; H. H. UHLIG; F. BURRIEL-MARTÍ und F. LUCENA-CONDE; A. K. MAJUMDAR und S. P. BAG; F. H. LOHMAN, D. F. KUEMMEL und E. M. SALLEE; W. B. FORTUNE und M. G. MELLON; G. F. SMITH, W. H. MCCURDY jr. und H. DIEHL; P. COLLINS und H. DIEHL; E. KÖRÖS und L. BARCZA; M. BOBELSKY und A. I. BEN-BASSAT)	451
Kobalt (D. MONNIER, W. HAERDI, J. VOGEL und P. E. WENGER)	454
Spektralphotometrische Bestimmung von Palladium (G. H. AYRES und F. JANOTA)	455

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Direktmarkierung organischer Präparate mit ^3H und ^{14}C sowie Messung der Radioaktivität derartiger Präparate mit Hilfe der Flüssigkeits-Scintillations-Spektrometrie (H. W. SCHARPENSEEL)	62
Bestimmung des ^{14}C - und des ^3H -Gehaltes organischer Substanzen (H. SIMON, H. DANIEL und J. F. KLEBE; K. E. WILZBACH und W. Y. SYKES)	63
Tüpfelnachweis für organisch gebundenen Kohlenstoff (A. CALDAS und V. GENTIL)	63
Bestimmung des ^{14}C und des gesamten Kohlenstoffgehaltes stickstoffhaltiger organischer Präparate (D. L. BUCHANAN und B. J. CORCORAN; K. E. WILZBACH und W. Y. SYKES; D. W. BUCHANAN und A. NAKAO; D. R. CHRISTMAN, N. E. DAY, P. R. HANSELL und R. C. ANDERSON)	63
Qualitativer Nachweis von Stickstoff im Rahmen der C-H-Bestimmung (E. ABRAMSON; H. A. SUTER und P. H. SUTER)	64
Beschreibung eines kleinen Mikroazotometers für die Messung von 0,25 ml (E. ABRAMSON und J. LAURENT). Mit 1 Textabbildung	64
Halbmikrobestimmung von Phosphor und Silicium in organischen Verbindungen (T. R. F. W. FENNELL und J. R. WEBB; R. BELCHER und A. L. GODBERT; T. R. F. W. FENNELL, M. W. ROBERTS und J. R. WEBB)	65

Bestimmung von Sauerstoffisotopen (H. DAHN, H. MOLL und R. MENASSÉ)	65
Bestimmung von Kohlenstoff in ^{14}C -markierten organischen Substanzen (M. A. BUSELLU, M. MARZADO und C. ROSSI; M. VEČERA, D. ŠNOBL und L. SYNEK)	382
Quantitative Halogenbestimmung in organischen Verbindungen (A. A. BURGOKOVA-ZELENECKAJA und L. N. PETROVA; N. V. SOKOLOVA, V. A. ORESTOVA und N. A. NIKOLAEVA; W. SCHÖNIGER)	382

2. Qualitative und quantitative Analyse

Anwendung von spektralphotometrischen Messungen im nahen Infrarot (G. GEPPERT und L. KIPKE)	66
Strukturanalyse von Kohlenwasserstoffen (D. S. MONTGOMERY und M. L. BOYD)	66
Mikrobestimmung von Methoxyl- und Äthoxylgruppen (R. F. MAKENS, R. L. LOTHINGER und R. A. DONIA; E. P. CLARK)	67
Turbidimetrischer Nachweis von Decamethoniumsalzen (B. GIOVANELLA, C. MANNI und G. MORICCA)	67
Colorimetrische Bestimmung organischer Peroxyde und Hydroperoxyde (M. I. EISS und P. GIESECKE)	67
Gaschromatographische Trennung von 3- und 4-Methylpenten-(1) (B. SMITH und R. OHLSON)	68
Infrarotspektroskopische Strukturbestimmung von Alkanen und Naphthenen (JU. P. JEGOROV, V. A. ŠLAPOČNIKOV und A. D. PETROV)	68
Bestimmung von Vinyläthern und anderen ungesättigten Verbindungen (J. B. JOHNSON und J. P. FLETCHER)	68
Trennung von Mercaptanen und Mercaptosäuren (E. A. DAY und S. PATTON; F. E. HUELIN)	69
Stickstoffbasen (N. VAN MEURS und E. A. M. F. DAHMEN)	69
Spektrophotometrische Bestimmung von primären Aminen mit Hilfe von o-Aminobenzaldehyd (J. BARTOS und J. F. BURTIN)	70
Chromatographische Trennung von primären und sekundären Monoaminen als 3,5-Dinitrobenzamide (D. P. JOHNSON und J. B. JOHNSON; R. L. SHRINER, R. C. FUSON und D. Y. CURTIN)	70
Bestimmung von Si-CH_3 , $\text{Si-CH}_2\text{-Si}$, Si-CCl_3 , Si-CHCl_2 , $\text{Si-CH}_2\text{Cl}$ und $\text{Si-CCl}_2\text{-Si}$ -Gruppen in siliciumorganischen Verbindungen (G. FRITZ, J. GROBE und D. KSINSIK)	71
Chlorit-Aldehyd-Reaktionen (H. F. LAUNER und Y. TOMIMATSU; H. F. LAUNER und Y. TOMIMATSU)	71
Abtrennung und Mikrobestimmung von Formaldehyd und Methanol von überschüssigen Azoalkanen, Methylal und Methylformiat (F. WENGER und K. O. KUTSCHKE; R. N. BOOS; C. E. BRICKER und W. A. VAIL)	72
Bestimmung von Ketaminen (P. L. PICKARD und F. A. IDINGS)	73
Polarographische Bestimmung von Aceton (R. E. VAN ATTA und R. D. JAMIESON)	73
Farbreaktion zum Nachweis organischer Säuren auf Papierchromatogrammen (K. SCHLÖGL)	73
Papierchromatographische Trennung gesättigter Fettsäuren (M. A. BUCHANAN)	74
Isolierung und Bestimmung partiell hydrierter Fettsäuren mit Hilfe der Quecksilberaddukte (K. SCHILLING)	74
Papierchromatographische Trennung von Gemischen synthetischer und natürlicher Triglyceride (H. P. KAUFMANN und Z. MAKUS)	75
Bestimmung von Xanthogenaten und diäthylthiocarbamidsaurem Natrium durch Extraktion (K. BÍČOVSKÝ und P. BÍČOVSKÁ)	75
Maßanalytische Bestimmung von Oxalsäure mit Ce(IV) -sulfat bei Zimmertemperatur unter Verwendung von Ferroin als Indicator (P. PANDURANGA RAO und G. GOPALA RAO; A. BENRATH und H. RULAND; H. H. WILLARD und P. YOUNG)	75
Colorimetrische Bestimmungsmethode für Carbaminylasparaginsäure (I. REIFER und K. TOCZKO)	76

Polarographische Bestimmung von Weinsäure (G. BROCKELT und R. POHLOU-DEK-FABINI)	76
Kohlenhydrate (E. J. BOURNE, D. H. HUTSON und H. WEIGEL; W. E. TREVELYAN, D. P. PROCTER und J. S. HARRISON)	77
Quantitative Bestimmung von Zuckern durch Papierchromatographie (C. M. WILSON)	77
Quantitative Bestimmung reduzierender Zucker (A. J. PHILIPP; J. L. BRYSON und T. J. MITCHELL)	77
Nachweis von Uronsäuren und Mucopolysacchariden mit dem Anthronreagens (N. BLUMENKRANTZ)	78
Abtrennung von Fructose-1-phosphat an Ionenaustauschern unter Verwendung von Borat als Elutionsmittel (Y. HARA; R. S. BANDURSKI und B. AXELROD; S. BURROWS, F. S. M. GRYLLS und J. S. HARRISON)	78
Gegenstromverteilung von aromatischen Kohlenwasserstoffen (YI-CHUNG CHANG und R. D. WOTRING)	79
Trennung von isomeren aromatischen Kohlenwasserstoffen (J. FRANC und J. KNIŽEK)	79
Spezifische Nachweisreaktion für die Fluorengruppierung (E. SAWICKI und W. ELBERT; E. SAWICKI, T. W. STANLEY und T. R. HAUSER)	79
Spektralphotometrische Bestimmung von kondensierten Aromaten (A. J. LINDSEY; A. J. LINDSEY)	80
Bestimmung von Sulfathiazol (A. MISS und S. LANCU)	80
Berichtigung (F. WOLF)	80
Identifizierung organischer Verbindungen (J. FRANC und Z. STRÁNSKÝ)	288
Identifizierung und Bestimmung einiger aliphatischer Alkohole mit Hilfe von Chemilumineszenz-Indicatoren (E. MICHALSKI und M. TUROWSKA; E. MICHALSKI und M. TUROWSKA)	288
Bromometrische Bestimmung von Acrolein im wäßrigen Medium (J. MŁODECKA)	289
Bestimmung organischer Peroxyde (O. S. PRIVETT und E. C. NICKELL; H. LINDLAR)	290
Potentiometrische und heterometrische Titration von Thioacetamid mit Silbernitrat (E. BOVALINI und M. PIAZZI; E. BOVALINI und M. PIAZZI; M. BOBELSKY)	290
Spektralphotometrische Bestimmung von Acetylaceton mit Kupfer(II)-acetat (R. J. STARKEY)	290
Amperometrische Bestimmung von Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure (E. MICHALSKI und K. CZARNECKI; G. F. SMITH und C. A. GETZ)	291
Chromatographische Analyse von Adipinglutar- und Bernsteinsäure-Gemischen (A. I. SMITH)	291
Colorimetrische Bestimmung von Lanthionin (M. X. SULLIVAN und D. F. MIJAL)	292
Jodometrische Bestimmung von Weinsäure neben Citronensäure (E. SCHULEK und L. MAROS; E. SCHULEK und L. MAROS)	293
Bestimmung von Mikrogrammen reduzierender Zucker (W. KIELCZEWSKI; A. LEWANDOWSKI und W. KIELCZEWSKI)	293
Papierchromatographische Trennung der Phenylosazone der Zucker über ihre Boratkomplexe (B. ARREGUÍN)	294
Bestimmung von α - und β -Naphthol nebeneinander (Y. NAGASE, S. BABA und M. SUZUKI)	294
Bestimmung von Anthracen (E. FUNAKUBO, Y. MATSUMOTO, M. FUJIURA, I. KAWANISHI und S. HIROIKE). Mit 1 Textabbildung.	294
Teste auf aromatische Kohlenwasserstoffe und Phenole (E. SAWICKI, T. W. STANLEY, T. R. HAUSER und R. BARRY)	295
Papierchromatographische Trennung von Phenol und Kresolisomeren (J. MŁODECKA; S. HUDEČEK)	296
Colorimetrische Bestimmung von p-Kresol (J. MŁODECKA; L. NICOLAS und R. BUREL)	296
Farbreaktion von Anthron mit Uronsäuren (H. NEUKOM und P. HUI)	297

Papierchromatographische Trennung von isomeren Nitrotoluidinen und Nitrilanilinen (A. WAKSMUNDZKI und J. OŚCIK)	297
Papierchromatographische Trennung von Nitrochlornaphthalinen (J. FRANC; J. FRANC)	298
Photometrische Bestimmung aromatischer Mono- und Dihydroxycarbonsäuren mit 4-Aminoantipyrin (G. WAGNER und E. SCHRÖPL; S. PFEIFER und O. MANNS)	298
Infrarotspektrographische Bestimmung der Anzahl von CH_2 -Gruppen in offenen Kohlenstoffketten mit mehr als 4 Gliedern (E. A. GLEBOVSKAJA, E. I. MAKSIMOV und A. K. PETROV)	383
Bestimmung von Äthoxylgruppen in silicium- und aluminium-organischen Verbindungen (E. A. BONDAREVSKAJA, S. V. SJAVCILLO und R. N. POCEPKINA)	383
Papierchromatographische Trennung von Dibutylphosphorsäure, Monobutylphosphorsäure und Phosphorsäure (V. P. ŠVEDOV und S. P. ROSJANOV)	384
Bestimmung von aromatischen und aliphatischen Aldehyden (L. N. PETROVA, E. N. NOVIKOVA und A. B. SKVORCOVA)	384
Bestimmung von flüchtigen Ketonen neben Aldehyden (L. N. PETROVA, E. N. NOVIKOVA und A. B. SKVORCOVA)	384
Quantitative Acrylnitrilbestimmung (A. P. TERENTEV, M. M. BUZLANOVA und S. I. OBTEMPERANSKAJA)	385
Bestimmung von Acenaphthylen in Gemischen mit Acenaphthen (M. M. DAŠEVSKIJ und G. P. PETRENKO)	385
Verteilungschromatographische Trennung von 2,4,6-Trichloranilin, 2,4,5-Trichloranilin und 2,4-Dichloranilin (D. F. KUTEPOV, A. A. POTAŠNIK und N. I. KARAVANOVA; N. A. FUCHS und L. S. ČETVERIKOVA)	386
Bestimmung von Cyclohexanon und Cyclohexanol (A. S. MASLENNIKOV)	386
Bestimmung von Cyclohexanon und Nitrocyclohexan neben Cyclohexylnitrit (B. L. MOLDAVSKIJ und I. I. IVANOVA)	386

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Mikrochromatographische Bestimmung von Calcium und Magnesium in Milch (J. SOBCZYNSKA und W. WAWRZYCEK)	117
Bestimmung kleiner Fluormengen in Lebensmitteln und Wässern (K.-E. QUENTIN und J. INDINGER, S. W. SOUCI, K.-E. QUENTIN und J. INDINGER)	118
Bestimmung von Blausäure in Äpfeln (M. FEUERSENGER)	119
Bestimmung der Jodzahl (P. SMITS)	119
Analytische Bestimmung des Oxydationszustandes olefinischer Fette (K. TÄUFEL und R. ZIMMERMANN; C. FRANKE; P. MÖLLER; C. G. SIDWELL, H. SALWIN, M. BENCA und J. H. MITCHELL jr.)	120
Nachweis von Fremdfetten in Olivenöl (H. P. KAUFMANN und M. APARICIO; H. P. KAUFMANN und Z. MAKUS; H. P. KAUFMANN und H. SCHNURBUSCH)	120
Untersuchung des Samenöls von Basella rubra (D. K. CHOWDHURY, K. S. CHANDRA und S. MUKHERJI; H. P. KAUFMANN und W. H. NITSCH; H. P. KAUFMANN und D. K. CHOWDHURY; A. SEHER)	121
Bestimmung des Wassergehaltes in Öl, Fett und Zucker enthaltenden Produkten (J. TUM)	121
Bestimmung der Farbindensität von Halb- und Endprodukten der Zuckerfabrikation (J. DOBRZYCKI)	122
Bestimmung von Zuckern in Pflanzenextrakten (K. MORI und M. NAKAMURA; J. X. KHYM und L. P. ZILL)	122
Bestimmung des Inulins in der Zichorienwurzel (W. WÖHLERT und U. FREEMUTH; R. DREYWOOD)	122
Bestimmung des Wassergehaltes von Milchprodukten (F. PIETERMAAT und W. VAN DYCK)	123

Mikrobestimmung von Magnesium in Milch (J. R. MARIER und M. BOULET) . .	123
Überblick über Prinzip und apparativen Aufbau der Gaschromatographie und Hinweise auf die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten dieser Methode in der Milchwirtschaft (H. HÄNNI und W. RITTER)	124
Analyse von Milchphosphatiden (L. M. SMITH und N. K. FREEMAN; G. J. NELSON und N. K. FREEMAN)	124
Trennung von Molkenproteinen (R. SCHOBER, N. HEIMBURGER und D. ENKELMANN; H. A. SOBER, F. J. GUTTER, M. M. WYKHOFF und E. A. PETERSON; F. TURBA und N. HEIMBURGER; F. TURBA)	125
Aschenbestimmung in Labkäse (E. PIJANOWSKI)	125
Anwendung der Formoltitration auf die Eiweißbestimmung (G. TEGGE und H. BOLLING)	126
Ermittlung des Eigehalten in einigen Lebensmitteln (C. B. CASSEN und F. J. GRIFFIN)	126
Polarographische Bestimmung von Nitrat in Fleisch und Pökel-Laugen (J. H. DHONT)	127
Vitamine (S. KRAUZE und Z. BOZYK; J. GREEN und S. MARCINKIEWICZ; S. MARCINKIEWICZ und J. GREEN; P. W. R. EGGITT und L. D. WARD; J. GREEN, S. MARCINKIEWICZ und P. R. WATT; J. GREEN)	128
Papierchromatographische Trennung einiger Antioxydantien (B. A. DEHORITY; J. V. KOŠTÍŘ und K. SLÁVÍK; J. N. BALSTON und B. E. TALBOT)	129
Infrarotspektroskopische Untersuchungen von Lebensmittelfarbstoffen (M. SUZUKI, E. NAKAMURA und Y. NAGASE; M. SUZUKI, E. NAKAMURA und Y. NAGASE; O. A. VALENCIANO und A. IBARRA)	130
Bestimmung von DDT-Rückständen in Lebensmitteln, insbesondere in Fetten und fetthaltigem Material (G. A. SERGEANT und R. WOOD; M. S. SCHECHTER, M. A. POGORELSKIN und H. L. HALLER; B. DAVIDOW)	131
Bestimmung des Diacetylgehaltes von Butter (J. C. DE MAN und E. BRANDL; E. A. PRILL und B. W. HAMMER; E. BRANDL und J. C. DE MAN; J. PIEN, J. BAISSÉ und R. MARTIN). Mit 1 Textabbildung	298
Untersuchung veränderter Milchproben (P. NAVELLIER)	299
Nachweis von Verfälschungen in Vanille-Extrakten (D. JORYSCH; H. P. BURCHFIELD, E. A. PRILL und D. FISHER).	299
Quantitative Bestimmung von Vanillin und Bourbonal im Vanillin-Zucker, in Pudding- und in Soßenpulvern (H. WOGGON und K. RAUSCHER). Mit 1 Textabbildung.	300
Papierchromatographische Bestimmung und Identifizierung von antimikrobiell wirksamen Substanzen (C. GENEST und R. A. CHAPMAN).	300
Flammenphotometrische Kalium- und Natriumbestimmung in Wein (W. DIEMAIR und C. GUNDERMANN; W. DIEMAIR und C. GUNDERMANN)	455
Einfache quantitative polarographische Bleibestimmung in Traubenmost oder Wein (E. GILBERT und H. GROHMANN)	456
Papierchromatographie auf dem Fettgebiet (H. P. KAUFMANN und H. KIRSCHNEK; P. J. G. KRAMER und H. VAN DUIN)	456
Eine neue semimikro-komplexometrische Bestimmung von Propylgallat in Fetten (B. A. J. SEDLÁČEK)	457
Papierchromatographische Trennung der Glyceride des Sojaöls (H. P. KAUFMANN und H. SCHNURBUSCH; H. P. KAUFMANN und O. SCHMIDT)	458
Chromatographische Trennung und Bestimmung freier C ₂ -C ₂₂ -Fettsäuren in Milcherzeugnissen aus einer Einwaage (V. PALO; H. J. NIJKAMP; V. KOMAN und V. PALO; V. PALO, V. KOMAN und Z. HRABĚ; V. PALO und A. AUFRIKTOVÁ)	458
Bestimmung von Abbauprodukten der Ascorbinsäure, insbesondere der L-Gulonsäure, in Milch (J. TOBIAS und E. O. HERREID; J. H. ROE, M. B. MILLS, M. J. OESTERLING und C. M. DAMRON; D. GLICK; J. H. ROE und KUETHER)	459
Vitamine (Z. G. BÁNHIDI; Z. G. BÁNHIDI; R. PLETICHA; M. STERESCU, S. ARIZAN und M. POPA; M. R. HEINRICH, V. C. DEWEY und G. W. KIDDER; M. GIURGEA, M. STERESCU, S. HARAGRA und V. TROPA; C. RUSSU und I. CALAFETEANU; H. T. FREEBAIRN)	460

Quantitative Bestimmung von Mannan in Kaffeeaufgüssen und Extrakten (H. THALER)	463
2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft	
Atmosphärische Luft (D. F. ADAMS und R. K. KOPPE; S. MEGREGIAN; P. S. FARRINGTON, R. L. PECSOK, R. L. MEEKER und T. J. OLSON; S. A. RYCE und W. A. BRYCE; D. M. G. LAWREY und C. C. CERATO; B. E. DIXON und G. C. HANDS)	132
Schnelle Bestimmung geringer Mengen Kohlenmonoxyd in Gasgemischen (I. LYSYJ, J. E. ZAREMBO und A. HANLEY; J. KÖRBL)	133
Direkte und kontinuierliche IR-spektroskopische Messung von Stickstoffmonoxyd und Schwefeldioxyd in Rauchgasen (A. J. HAAGEN-SMIT, V. D. TAYLOR und M. F. BRUNELLE)	134
Gaschromatographische Kontrolle eines bei der Ammoniakherstellung umlaufenden Gases aus Argon und Methan (J. LACY und R. V. HILL)	134
Schwefelsäurebestimmung in den Abgasen der Schwefelsäureproduktion (S. CH. ZARNICKIJ)	135
Wasseruntersuchung (O. THOMANN und A. SCHERRER; J. KORKISCH, P. ANTAL und F. HECHT; J. KORKISCH, P. ANTAL und F. HECHT; B. C. PURKAYASTHA und M. GANGULY; MASAKI; C. J. RODDEN; GRIMALDI u. Mitarb.; Y. UZUMASA, M. NISHIMURA und Y. NASU; I. M. KOLTHOFF und H. YUTZY; L. W. WINKLER)	135
Halbmikrovakuumschmelzen zur Bestimmung von Gasen in Metallen (E. BOOTH, F. J. BRYANT und A. PARKER; D. F. WOOD und J. A. OLIVER)	136
Bestimmung von Stickstoff in Metallen im Mikrogrammbereich (H. G. STALEY und H. J. SVEC; D. RITTENBERG; A. S. KESPON, F. ROSENBERG und R. SCHOENHEIMER)	137
Analyse von dünnen Metallfilmen durch Neutronenaktivierung (B. A. THOMPSON; J. KLEINBERG)	137
Bestimmung kleiner Eisengehalte in NE-Metallen (S. WAKAMATSU)	137
Bestimmung von Kupfer mit Triäthylentetramin (D. H. WILKINS und L. E. HIBBS)	138
Analyse von Sondermessing, Lagermetall und Weißmetall (A. KLINKMANN)	138
Röntgenfluoreszenz-spektrometrische Analyse von Cu-Al- und Ag-Al-Legierungen (H. GOTÔ, S. IKEDA und E. SUDÔ)	139
Bestimmung von Calcium in Ca-Si- und Ca-Si-Al-Legierungen (H. DROST)	139
Chemische Spektralanalyse von Reinstaluminium (A. G. KARABAŠ, S. I. PEJZULAEV, R. L. SLJUSAREVA und V. M. MEŠKOVA)	139
Bestimmung von Beryllium in Aluminiumlegierungen (L. M. BUDANOVA und N. A. ŽUKOVA)	140
Analyse von Aluminium, Titan und Nickel in Legierungen (L. E. HIBBS und D. H. WILKINS; D. H. WILKINS und L. E. HIBBS)	140
Bestimmung von Mikrogramm-Mengen Uran in Thorium (V. T. ATHAVALÉ, L. M. MAHAJAN, N. R. THAKOOR und M. S. VARDE; J. CLINCH und M. J. GUY; G. R. PRICE, R. J. FERRETI und S. SCHWARTZ)	141
Photometrische Bestimmung von Nickelspuren in Uranmetall (M. SUZUKI)	142
Bestimmung kleiner Mengen von Calcium und Magnesium im metallischen Blei (S. D. GUR'EV und N. F. SARAIEVA)	142
Oxydimetrische Bestimmung von Tellur in Blei-Antimon-Tellur-Legierungen (I. P. ONUFRIENOK und V. M. AKSENIENKO)	143
Bestimmung von Niob und Tantal-Niob-Legierung (J. P. GOCHSTEIN, L. A. GENKINA und A. M. DEMKIN)	143
Tellurbestimmung in Legierungen bei Anwesenheit von Antimon unter Verwendung von ADTA (Z. P. ZAGORSKI und M. CYRNKOWSKA; R. A. JOHNSON und B. A. ANDERSON)	144
Analyse von Hochtemperaturlegierungen (D. H. WILKINS)	144
Bestimmung von Aluminium in Hochtemperaturlegierungen (K. L. CHENG und F. J. WARMUTH; H. D. WILKINS und L. E. HIBBS; K. L. CHENG)	145

Eisen, Stahl (Verein Deutscher Eisenhüttenleute; A. BRANDT und W. BERSTER-MANN; H. MANECKE und W. BROKOFF; H. SANDER; G. GRAUE und R. MAROTZ; W. KOCH, S. ECKHARD und F. STRICKER; W. KOCH, S. ECKHARD und F. STRICKER; British Iron and Steel Research Association; K. LAQUA; JU. A. KLJAČKO und T. A. IZMANOVA; J. VERHUN; K. ALBA; A. I. ČERKEŠOV und T. S. ŽIGALKINA; B. McDUFFIE, W. R. BANDI und L. M. MELNICK; A. E. O. MARZYS; S. MEYER und O. G. KOCH; S. MEYER und O. G. KOCH; M. FREEGARDE und B. JONES)	145
Bestimmung von Kobalt und Eisen in reinem Nickel (S. E. KREJMER und L. P. BUTYLKIN)	150
Komplexometrische Bestimmung von Nickel in Nickelgranalien und Nickel-Eisen-Legierungen (R. PŘIBIL und M. KOPANICA)	151
Phasenanalyse komplexer Kupfererze (J.-Y. YEN und Y.-SH. LIU; I. G. AGEENKOV)	151
Spektralanalytische Bestimmung von Rubidium, Caesium, Thallium und Indium in Silicaten (A. K. RUSANOV, V. G. CHITROV und N. T. BATOVA)	152
Photometrische Magnesiumbestimmung in Silicaten und Carbonaten (L. SHAPIRO)	152
Bestimmung von Thoriumdioxid in Monazit (T. NAKAJIMA und M. TAKAHASHI)	153
Komplexometrische Bestimmung von Thorium in Monazitkonzentraten (JU. A. ČERNICHOV, V. F. LUKJANOV und A. B. KOZLOVA)	153
Schnellbestimmung von Kohlenstoff in Gesteinen (B. A. VOVSÍ und CH. V. BALJAN)	153
Bestimmung von Titan und Eisen in Titanerzen (J. O. PAGE und A. B. GAINER; B. A. SHIPPY)	154
Colorimetrische Bestimmung von Zirkonium in phosphathaltigen Erzen (L. I. KONONENKO und N. S. POLUEKTOV)	155
Photometrische Zirkoniumbestimmung in reinen Salzen und Phosphoriten mit Brenzcatechinviolett (JU. A. PERNICHOV, V. F. LUKJANOV und E. M. KNJAZEVA; H. FLASCHKA und A. SADEK; H. FLASCHKA und M. FARAH)	155
Bestimmung des Phosphors als Chinolinphosphormolybdat (A. N. DUTTA und N. GUPTA; H. N. WILSON)	156
Arsenbestimmungsmethode als Molybdänblau in sulfidischen Materialien und Eisenerzen (P. POVONDRÁ und Z. ŠULCEK)	156
Düngemittel (K. SCHARER und K. MENGEL)	157
Wasserbestimmung mit Neutronen in festen Materialien wie Sand, Kohle, Torf, Holz (W. KÜHN; W. KÜHN)	158
Infrarotspektroskopische Quarzbestimmungen in Grubenstäuben (M. GADE und K. F. LUFT)	158
Photometrische Bestimmungsmethode für kleine Mengen von Vanadium mit Diphenylaminsulfonat als Reagens (T. FUKASAWA, Y. TAKABAYASHI und S. HIRANO)	159
Flammenphotometrische Eisen-, Kupfer- und Kobaltbestimmung in Kobaltkonzentraten (N. McN. GALLOWAY)	159
Bestimmung des Gipsgehaltes von Zement (I. V. BOGDANOVA)	159
Analyse technischer Formaldehydlösungen (F. OEHME)	196
Polarographische Bestimmung von Nitrilotriessigsäure in Äthylendinitrilotetraessigsäure (R. L. DANIEL und R. B. LEBLANC)	196
Phthalsäure (W. P. FASSINGER und C. E. GONTER)	197
Photometrische Bestimmung von Naphthalin und 1,4-Naphthochinon in Rohprodukten von technischem Phthalanhydrid (H. PETERS)	197
Bestimmung kleiner Mengen α -Picolin in Pyridin (K. A. ADEY und J. D. COX)	198
Spektrochemische Analyse von Pflanzenmaterialien (J. CONNOR und S. T. BASS)	198
Bestimmung von Griseofulvin und seinen Derivaten in Pflanzengeweben (S. H. CROWDY, A. P. GREEN, J. F. GROVE, P. McCLOSKEY und A. MORRISON; S. H. CROWDY, D. GARDNER, J. F. GROVE und D. PRAMER; S. H. CROWDY, J. F. GROVE, H. G. HEMMING und K. C. ROBINSON)	199
Spektrochemische Spurenbestimmung in Pflanzen (A. STRASHEIM, D. J. EVE und R. M. FOURIE; A. STETTER und H. EXLER)	199

	Seite
Nachweis von Konservierungsmitteln in Holz (W. J. WILSON)	200
Colorimetrische Bestimmung von Mikrogrammengen Methylcellulose (G. KANZAKI und E. Y. BERGER)	200
Untersuchung eines Druckvergasungsteeres aus südafrikanischer Steinkohle (E. TERRES und H. H. HAHN)	200
Analyse von Erdölprodukten im Bereich von C_{12} bis C_{20} (G. L. KEARNS, N. C. MARANOVSKI und G. F. CRABLE)	200
Radiometrische Absorptionsanalyse (L. WIESNER)	201
Beschreibung eines Chromatographen für die automatische Analyse von Kohlenwasserstoffen (A. I. TARASOV, N. A. KUDRJAVCEVA, A. V. IOGANSOHN und N. I. LULOVA)	201
Bestimmung der „Sulfochloridzahl“ in sulfochlorierten Kohlenwasserstoffen (JU. M. VOLKOV)	202
Papierchromatographischer Nachweis von 3,4-Benzpyren im Rauchkammeruß (J. KOLŠEK, M. PERPAR und M. ŽITKO)	202
Polarographische Bestimmung von 1,2-Diaminocyclohexan in Hexamethylen-diamin (M. E. HALL)	202
Papierchromatographischer Nachweis grenzflächenaktiver Stoffe (H. P. KAUFMANN und G. WALTHER)	203
Photometrische Trübungstitration von Alkylarylsulfonaten und Sulfobernsteinsäureester (R. WICKBOLD)	203
Brauchbarkeit der Absorptionsspektralanalyse zur Identifizierung sehr kleiner Farbstoffmengen auf Geweben (J. DERKOSCH)	204
Einheitliche Untersuchungsmethoden für Puder und Puderbestandteile (H. E. KLEINE-NATROP; O. SALZMANN, G. A. ULEX und H. E. KLEINE-NATROP)	204
Wasseruntersuchung (SZMYT; A. G. BOROWICZ; T. POMPOWSKI und E. WIEWIÓBOWSKI; D. JENTZSCH und M. JACOB; A. A. ROSEN und F. M. MIDDLETON)	301
Bestimmung von Berylliumoxyd in CuBe-Legierungen (ČŽOU-SIN, F. Š. MURATOV und A. V. NOVOSELOVA; A. R. EBERLE und M. W. LERMER)	303
Bestimmung von Gold in seinen Legierungen mit Kupfer und Silber (A. CZAPLIŃSKI und J. TROKOWICZ; V. SIMON und J. ZÝKA)	303
Colorimetrische Bestimmung kleiner Zinkmengen, besonders in Magnesium- und Aluminiumlegierungen (L. E. SCROGGIE und J. A. DEAN)	304
Spektrographische Kontrolle bei der Herstellung seltener Metalle (I. G. JUDELEVIĆ, I. R. ŠELPAKOVA, T. I. SOSNOVSKAJA und L. S. BORTNIK)	305
Spektralanalyse von Thallium höchster Reinheit (D. M. ŠVARC und I. S. NILOVA)	305
Blei (Z. ZAGÓRSKI und O. KEMPIŃSKI; C. L. LUKE)	305
Bestimmung von Sauerstoff und Stickstoff in Titanproben mit Hilfe eines besonderen kondensierten Vakuumfunktens (J. ROMAND, G. BALLOFFET und B. VODAR)	306
Bestimmung spurenförmiger Verunreinigungen in Zirkoniummetall durch ein spektrochemisches Verfahren in „point-to-plane“-Anordnung (R. F. FARRELL, G. J. HARTER und R. M. JACOBS)	307
Ionenaustauschmethode zur Bestimmung von Kupfer- und Eisenbeimengungen in Arsen (L. N. ROZANOVA und G. A. KATAEV)	307
Spektralanalyse von Beimengungen in Chrom (E. V. LIŠIĆ und N. I. BUGAEVA)	307
Eisen, Stahl (VL. JÁŇOSIKOVÁ, J. JÁŇOSIK und M. KOVAŘÍK; V. N. VOJK und I. G. SAVIČ; J. BORROWDALE, R. H. JENKINS und C. E. A. SHANAHAN; A. T. WILLIAMS; S. K. ČIRKOV und L. S. STUDENSKAJA)	308
Bestimmung der Verunreinigungen im Elektrolytnickel (T. R. ANDREW und C. H. R. GENTRY)	310
Bestimmung der Borsäure in einem Nickelelektrolyt (A. I. LAZAREV und V. I. LAZAREVA)	312
Eisenminerale, Pigmente (G. VENTURELLO und A. M. GHE; E. BOVALINI und M. PIAZZI)	313
Bestimmung von MgO und SiO_2 in Magnesiumtrisilicat und calciniertem Magnesit (F. HOBSON und W. H. STEPHENSON)	314
Bodenuntersuchung (T. KOZERSKI und Z. ŁADA; P. LEFÈVRE)	314

Bestimmung des Wassers in metallurgischen Schlacken (K. H. OBST und H. MALISSA)	315
Bestimmung von Selen und Tellur in Gold- und Platinschlamm (A. N. POLUKAROV)	315
Auflösung von Mikropulvern von geschmolzenem Aluminiumoxyd und Bestimmung von Beimengungen des Oxydes in der Lösung (N. G. MENDLINA, A. A. NOVOSELOVA und R. S. RYČKOV)	316
Halbquantitative spektralanalytische Bestimmung einiger Elemente der Seltenen Erden in Thoriumdioxid (W. TRZEBIAŁOWSKI, A. SZAYNOK und P. ROZDZIAŁ)	317
Quantitative Bestimmung der vier Hauptbestandteile des Portlandzementes (L. E. COPELAND, S. BRUNAUER, D. L. KANTRO, E. G. SCHULZ und C. H. WEISE; R. H. BOGUE)	317
Bestimmung von Bortrioxid im Glas (J. P. WILLIAMS, E. E. CAMPBELL und T. S. MAGLIOCCA)	318
Anwendung der polarographischen Adsorptionsanalyse zur Bestimmung der oberflächenaktiven Substanzen in wäßrigen Auszügen von Peloiden (A. GÓRNIOK)	318
Bestimmung von Bor mit Curcumin in Pflanzen (R. J. DAVIDSON und W. J. A. STEYN)	319
Untersuchungsmethoden für Öle, Neutralisationspasten und Pflanzenschleime (L. GIMÉNEZ-ESTELLÉS)	319
Spektralanalytische Bestimmung von Spurenelementen in Kohle und sehr reinem Graphit (A. A. DEMIDOV und L. B. GORBUNOVA)	320
Bestimmung der „flüchtigen Bestandteile“ von Koksen (A. DAHME und H. ECHTERHOFF)	320
Ermittlung geringer Mengen n-Butanol in Tri-n-butylphosphat (W. KORPAK und K. MAJCHERZAK)	387
Bestimmung von Gerbstoffen (F. GSTIRNER und G. GO GHU; F. GSTIRNER, A. BOPP und H. HOPMANN)	388
Futtermittel (R. P. HAYCOCK, P. B. SHETH, R. J. CONNOLLY und W. J. MADER; C. R. SZALKOWSKI und W. J. MADER D. BANES L. R. STONE, PH. A. LEWIS, M. T. MILLER und CH. F. BERG)	388
Isolierung und Identifizierung von n-Heptancarbonsäure aus Tallöl (N. J. COOKE und R. P. HANSEN; R. H. ANDERSON und D. H. WHEELER)	389
Schwefelwasserstoffbestimmung in Kohlenwasserstoffgasen mit hohem H ₂ S-Gehalt (V. A. GARBALINSKIJ)	309
Bestimmung des Stabilisators Diphenylamin in Trichloräthylen (J. HRYNIEWIECKA und Z. GRAPICH)	390
Identifikation von Kunstharzen (V. D. BEZUGLYJ und V. N. DMITRIEVA)	390
Charakterisierung von gesättigten Polyestern (D. A. A. ANDERSON und E. S. FREEMAN)	391
Analyse von Acrylnitril-Methylvinylpyridin-Mischpolymerisaten (C. STAFFORD jr. und P. E. TOREN)	391
Bestimmung von Vinylpyridin, Acrylnitril und Acrylsäureeinheiten in Elastomeren (J. E. BURLEIGH, O. F. MCKINNEY und M. G. BARKER J. O. COLE und C. R. PARKS; J. S. FRITZ R. T. MOORE, PH. MCCUTCHAN und D. A. YOUNG; J. S. FRITZ und N. M. LISICKI)	391
Infrarotspektrographische Analyse von Copolymerisaten des Tetrafluoräthylens mit Trifluoräthylen (L. I. TARUTINA)	392
Polyurethan-Elastomere (P. J. CORISH)	392
Polarographische Bestimmung von Pentaerythrit-trinitrat und Nitroglycerin nebeneinander in Nitrocellulosestreibmitteln (W. M. AYRES und G. W. LEONARD)	393
Quecksilberbestimmung in Pflanzenschutzmitteln (D. PIRTEA und I. ALBESCU H. F. WALTON und H. A. SMITH; G. SPACU und G. SUCIU)	393
Colorimetrische Bestimmung von Quecksilber in Fungiciden (J. KANAZAWA und R. SATO; V. L. MILLER und D. POLLEY; D. POLLEY und V. L. MILLER)	394

Chromatographische Trennung von Chlormethylphenoxazinsäure und Dinitrokresol bzw. Butyldinitrophenol in Unkrautbekämpfungsmitteln (W. C. E. BOUWMAN)	394
Bestimmung von Perthan in Gegenwart von DDT (F. J. ROTH, P. L. PONTORIERO und J. M. GINSBURG, M. S. SCHECHTER, S. B. SOLOWAY, R. A. HAYES und H. L. HALLER)	395
Bestimmung des Insecticids Dieldrin (E. J. SKERRETT und E. A. BAKER)	395
Colorimetrisches Bestimmungsverfahren für Natriumlaurylsulfat (H. D. GRAHAM und R. L. McWHITNEY; J. C. HARRIS und F. R. SHORT)	396
Analyse von Zigarettenrauch (W. B. WARTMAN jr., E. C. COGBILL und E. S. HARLOW; J. A. BRADFORD, W. R. HARLAN und H. R. HANMER; P. WALTZ, M. HÄUSERMANN und E. NYARI; W. B. WARTMAN und E. S. HARLOW)	396

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Reinheitsprüfung pharmazeutischer Präparate mit Hilfe von Mikromethoden (H. LEHNER; W. SCHÖNIGER; H. GYSEL)	205
Gaschromatographische Bestimmung von Wasser in pharmazeutischen Präparaten (D. A. ELVIDGE und K. A. PROCTOR; L. BREALEY, D. A. ELVIDGE und K. A. PROCTOR)	205
Argentometrische Titration des Chloridions (Th. ECKERT; K. FAJANS und O. HASSEL; A. SANTOZ RUIZ und R. PORTILLO)	206
Gravimetrische Bestimmung der unter dem Namen „Tween“ auf dem Markt befindlichen Monofettsäureester der 1,ω-Dihydroxypolyäthylenoxyde (R. NEU)	206
Colorimetrische Bestimmung von Äthyl-n-amylketon in Lavendel- und Lavandinöl (D. H. E. TATTJE und C. SCHOLTENS)	207
Papierchromatographie von Barbituraten (R. HILF, G. A. LIGHTBOURN und F. F. CASTANO; E. J. ALGERI und J. T. WALKER)	207
Bestimmung von Barbitursäurederivaten (C. O. BJÖRLING, A. BERGGREN und B. WILLMAN-JOHNSON)	208
Anwendung von Glucosetestpapieren in der Arzneimittelanalyse (W. WEUFFEN, E. WABNITZ und E. POHLOUDEK-FABINI)	208
Reaktionen der Desosen und ihre Anwendung zur Bestimmung der Glykoside (H. WACHSMUTH und L. VAN KOECKHOVEN)	209
Bestimmung von Kaliumguajacolsulfonat in pharmazeutischen Präparaten (P. S. N. SARMA und M. KRISHNAMURTHI; R. MILTON, J. L. HOSKINS und W. H. F. JACKMAN)	209
Untersuchung einiger pharmazeutisch als Antihistaminica und Spasmolytica wichtige Phenylelessigsäure-, Imidazolin- und Benzhydriäther-Derivate (M. HÄDICKE; K. H. BAUER)	210
Bestimmung von Saccharin und Dulcin nebeneinander (Y. NAGASE, S. BABA und M. SUZUKI; W. J. YODEN)	211
Untersuchung von Digitalisblättern (Z. KOWALEWSKI; E. SOOS; D. E. TATTJE und L. VAN OS; E. WEGNER; D. L. KEDDE)	211
Hochfrequenztitration von Oxytetracyclin und seinem Hydrochlorid (G. LÖBER und G. HESSE)	211
Untersuchung der analytischen Eigenschaften der Derivate des p-Chlorbenzhydri-piperazins (J. HOYOIS)	212
Analytik einiger pharmazeutisch verwendeter Purinderivate (H. KALA, H. MOLDENHAUER und K. WOLFF; P. KARRER; H. SCHREIBER; A. MARTINI)	212
Alkaloide (R. PARIS und G. FAUGERAS; M. FRANÇOIS und L. SEGUIN; F. KACZMAREK und E. STEINEGGER; F. KACZMAREK und E. STEINEGGER; A. SINHA; K. ESCHLE; M. STAUB und H. FURRER; C. O. WILLITS, M. L. SWAIN, J. A. CONNELLY und B. A. BRICE; H. WACHSMUTH und L. VAN KOECKHOVEN; B. C. BOSE und R. VIJAYVARGIYA; K. HASE; J. RITTER; H. WACHSMUTH und L. VAN KOECKHOVEN)	213
Antibiotica (A. ITO und O. AMAKASU; A. A. FORIST und S. THEAL; F. S. CHIOCCARELLI, M. H. WOOLFORD und M. E. AVERY)	216
Alkaloide (E. G. C. CLARKE; E. G. C. CLARKE und M. WILLIAMS)	464

4. Analyse von biologischem Material	
Wasserbestimmungen im Serum (P. PAABY)	218
Radiometrische Bestimmung von Natrium im Blutserum (J. DOBROWOLSKI und N. WYSZYŃSKI)	218
Spektrochemische Bestimmung von Magnesium, Chrom, Nickel, Kupfer und Zink in den roten Blutkörperchen und dem Plasma menschlichen Blutes (L. M. PAIXAO und J. H. YOE)	218
Schnellbestimmung von Calcium in 0,1 ml Blutserum (H. D. APPLETON, M. WEST, M. MANDEL und A. M. SALA; D. N. BARON und J. W. BELL)	219
Veraschung von organischem Material ohne Verflüchtigung von Zink und die Bestimmung des Zinks nach einer Dithizonmethode (W. A. C. CAMPEN und H. DUMOULIN)	219
Polarographische Bleibestimmung im Urin (J. CHMIELEWSKY und Z. MYSLAK)	220
Vergleich der spektrophotometrischen Bestimmung der Sauerstoffsättigung des Blutes mit der manometrischen Methode (D. L. DRABKIN und C. F. SCHMIDT; G. G. NAHAS; D. D. VAN SLYKE und J. M. NEILL; A. HOLMGREN und B. PERNOW)	220
Abtrennung und Bestimmung von Millimikrogramm-Mengen Kobalt und Mikrogramm-Mengen Kupfer im Blut (A. SMOCZKIEWICZOWA und W. MIZGALSKI)	221
Direkte Bestimmung von Drogengehalten in biologischen Flüssigkeiten durch Polarographie (P. O. KANE)	221
Schnelle Bestimmung kleiner Mengen organischer Basen im Urin (P. J. MORGAN; L. B. ROCKLAND und M. S. DUNN). Mit 1 Textabbildung	222
Analyse von Harnwegkonkrementen mit der Infrarotspektroskopie (M. WEISSMAN, B. KLEIN und J. BERKOWITZ)	223
Blutzuckerbestimmung (K. TAKIURA und K. KOIZUMI)	223
Bestimmung der Glyceride im Blutserum (L. A. CARLSON und L. B. WADSTRÖM; M. LAMBERT und A. O. NEISH)	223
Radiometrische Ultramikrobestimmung von Harnstoff in Blut (M. HERBAIN und D. BERTIN; L. VELLUZ, D. BERTIN, M. PESEZ und R. BERRET)	224
Aminosäuren (J. F. THOMPSON, C. J. MORRIS und R. K. GERING; J. F. THOMPSON und C. J. MORRIS; A. SINHA; MITRA und CHATTERJEE; S. MOORE und W. H. STEIN; H. HÖRMANN und H. VON PORTATIUS; M. OPPELT; J. SCHORMÜLLER und K. LEHMANN; C. H. FISKE und Y. SUBBAROW; S. MOORE und W. H. STEIN; G. H. SPAULDING; W. A. SCHROEDER, L. M. KAY und R. S. MILLS; C. C. POPE und M. F. STEVENS; M. BERGMANN; C. MITOMA, T. E. SMITH, J. D. DAVIDSON, S. UDENFRIEND, F. M. DaCOSTA und A. SJOERDSMA; R. E. NEUMAN und M. A. LOGAN; O. WISS; J. F. DIEHL)	224
Spektrofluorimetrische Bestimmung von Adrenochrom im menschlichen Plasma (A. N. PAYZA und M. E. MAHON)	227
Chromatographische Analyse der Blutthiole (M. J. SMITH und R. RODNIGHT)	228
Elektrophorese von Proteinen (N. RESSLER und S. D. JACOBSEN; N. RESSLER; N. RESSLER, N. A. NELSON und H. L. OSTER; W. B. YEOMAN; R. D. STRICKLAND, P. A. MACK, F. T. GURULE, T. R. PODLESKI, O. SALOME und W. A. CHILDS; N. RESSLER; N. RESSLER und S. D. JACOBSON; R. D. STRICKLAND, T. R. PODLESKI, F. T. GURULE, M. L. FREEMAN und W. A. CHILDS). Mit 2 Textabbildungen	228
Amperometrische Bestimmung von Disulfid- und von Sulfhydrylgruppen in Proteinen und Aminosäuren (J. R. CARTER)	231
Mikrobestimmung von Halbcystinresten in Proteinen (S. AKABORI und T. FUJIWARA; K. KURATOMI, K. OHNO und S. AKABORI; L. ST. LORANT; T. KIBA, I. AKAZA, N. KISKI und S. TAKI). Mit 1 Textabbildung	232
Cystinreduktion als Grundlage einer einfachen Amidgruppenbestimmung für alle Proteine (H. STEGEMANN; H. STEGEMANN)	233
Papierelektrophoretische Bestimmung von Lipoproteiden (R. JA. VYSOCKIJ und E. G. LIFŠIC; W. HAAG)	234
Bestimmung der Lipoproteide des Serums mit der Ultrazentrifuge (L. DEL GATTO, F. T. LINDGREN und A. V. NICHOLS)	234

	Seite
Globuline (K. H. HÖFLE)	234
Halbmikrobestimmung des Phosphorgehaltes in Lipoiden (I. KÖRPÁČZY; H. THALER; I. KÖRPÁČZY)	234
Mikrocolorimetrische Bestimmung von Sorbit, Mannit und Glycerin in biologischen Flüssigkeiten (J. M. BAILEY; R. W. KERSEY, J. R. MADDOCKS und T. E. JOHNSON)	235
Verbesserte Glucosewert-Bestimmung mit Glucoseoxydase (H. H. SCHLUBACH und K. REFFENING)	235
Photometrische Bestimmung von Phenylbrenztraubensäure im Urin (A. SAIFER und A. F. HARRIS)	236
Anwendung der Dead stop-Titration zur Mikrobestimmung von Adrenalin (J. A. C. VAN PINKTEREN und M. E. VERLOOP)	236
Bestimmung des Dihydrocholesteringehaltes in Serum und Geweben (W. W. WEBSTER jr., C. W. NICHOLS jr. und I. L. CHAIKOFF; W. M. SPERRY und M. WEBB)	237
Feststellung von Steroidhormonen in Peloiden (A. SMOCZKIEWICZOWA)	238
Trennung und Bestimmung von Pregnan-3 α , 17 α , 20 α -triol, Pregnan-3 α , 17 α , 20 α -triol-11-on und anderer harnfähiger acetaldehydogener Steroide (R. I. COX; R. I. COX; R. I. COX und M. FINKELSTEIN)	238
Bestimmung von Oleandomycin in Galle und Harn (G. GERNER und W. FISCHER)	238
Colorimetrische Bestimmung der Glutaminooxyessigsäure-Transaminase in Serum oder Plasma (N. E. TONHAZY, N. G. WHITE und W. W. UMBREIT; D. F. ASHMAN)	238
Bestimmung von Pseudocholinesterase (P. N. MEULENDIJK; D. VINCENT)	239
Spektrophotometrische und stöchiometrische Titration von Ribonuclease (O. Ö. BLUMENFELD und M. LEVY; D. SHUGAR; C. TANFORD, J. D. HAUENSTEIN und D. G. RANDS)	239
Spektrophotometrische Titration von zwei Ribonucleasederivaten (C. C. BIGELOW und M. OTTESEN)	239
Bestimmung der Ureaseaktivität in Sojaschrot (C. VAN REDE)	240
Modifikation für die Bestimmung von Uropepsin (K. E. ARENSBURGER, S. J. GRAY, C. G. RAMSEY und R. W. REIFENSTEIN)	240
Mikromethode zur schnellen Bestimmung von Kalium in Serum (F. MOCOROA)	398
Komplexometrische Titration von Calcium und Magnesium (G. S. KOVÁCS und K. E. TÓRNOKY)	398
Bestimmung der Kohlenstoffgehalte von biologischen Substanzen mit Hilfe eines registrierenden Leitfähigkeitsmeßgerätes (W. SCHNEIDER)	398
Beitrag zur Rest-N-Bestimmung nach RAPPAPORT und EICHHORN (F. RAPPAPORT und F. EICHHORN; W. RIECHERT und M. BRUCH)	399
Bestimmung des Gesamtphosphors in biologischen Substanzen (K. MORI und M. NAKAMURA)	399
Colorimetrische Bestimmung anorganischer Orthophosphate als Molybdänblau neben biologischen Phosphaten (R. J. L. ALLEN; W. J. WHELAN und J. M. BAILEY; M. NAKAMURA; K. MORI und M. NAKAMURA)	399
Eisen (P. A. SEAMER)	400
Einfluß von Phosphorylchlorid auf Fluoreszenz und Absorption der Oestrogene in Schwefelsäure (J. C. TOUCHSTONE, W. J. GREENE jr. und W. R. KUKOVETZ)	400

5. Toxikologische Analyse

Identifikation von Glasteilchen bei forensischen Untersuchungen (D. F. NELSON; J. FINCH und P. P. WILLIAMS)	160
Nachweis und Bestimmung von Bariumspuren in biologischem Material bei toxikologisch-chemischen Untersuchungen (A. KLEWSKA und J. WAHN)	160
Namen- und Sachverzeichnis	465

Aus dem Laboratorium für anorganische und analytische Chemie der Universität
„Babes-Bolyai“-Cluj, Rumänische Volksrepublik

Beiträge zur komplexometrischen Bestimmung von Kationengemischen

II. Über die komplexometrische Titration des Zinks und Kupfers in Gegenwart von Murexid als Indicator

Von

C. LITEANU, GH. MURGU und LUCIA MARINESCU

(Eingegangen am 21. Dezember 1959)

Die Möglichkeit einer direkten komplexometrischen Bestimmung des Zinks in Gegenwart von Murexid ist nicht ohne Bedeutung für die Analyse von Nichteisenlegierungen und von komplexen Erzen.

V. N. TOLMAČEV u. C. JU. VESTFRID⁵ haben gezeigt, daß das Zink bei einem p_H von ungefähr 8 mit Murexid eine Chelatverbindung der Zusammensetzung $Zn(H_3I)_2^{2-}$, also von der allgemeinen Formel ZnI_2 gibt, die im Gegensatz zum rotvioletten Indicator eine orange Färbung besitzt. Die Reaktion zwischen Zink und Murexid ist ferner genügend empfindlich, da der molekulare Extinktionskoeffizient des Chelates ZnI_2 bei $\lambda = 455 \text{ nm}$ $4 \cdot 10^{10}$ beträgt⁵.

Da sich die Beständigkeitskonstanten $K_{ZnI_2} = 2,08 \cdot 10^9$ und $K_{ZnY} = 3,16 \cdot 10^{16}$ stark unterscheiden^{5,4a}, ist der Farbumschlag im Äquivalenzpunkt bei ungefähr p_H 8 möglich, und dies auch darum, weil die Reaktion: $Zn(H_3I)_2^{2-} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons ZnY^{2-} + 2H_4I^-$ mit großer Geschwindigkeit sowohl von links nach rechts als auch umgekehrt abläuft.

Beim Äquivalenzpunkt ist der Farbumschlag deutlich, da einerseits $K_{ZnI_2} > 10^5$ und $\log \frac{K_{ZnY}}{K_{ZnI_2}} > 10^4$ ist², andererseits der molekulare Extinktionskoeffizient des Indicators selbst (Murexid) bei $p_H \sim 8$ genügend groß ist; er beträgt $1,2 \cdot 10^4$ für $\lambda = 550 \text{ nm}$ ^{4b}.

Die Titration des Zinks mit Murexid als Indicator liefert praktisch die gleichen Ergebnisse wie das Titrationsverfahren mit Eriochromschwarz (Erio T) als Indicator.

Alle Schwermetalle (auch diejenigen, die unter den für Zink angegebenen Titrationsbedingungen in Lösung gehalten werden) verhindern die Zinkbestimmung, da auch sie Komplexonate bilden. Kupfer wird mititriert¹.

Zur Bestimmung von Zink neben Kupfer überführt man die beiden Metalle zunächst in die Cyanokomplexe und setzt diese dann mit Formaldehyd (oder Chloralhydrat) um³. Der verhältnismäßig wenig beständige

Zinkkomplex zerfällt dabei nach der Gleichung: $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} + 4\text{CH}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{CN} \cdot \text{CH}_2\text{OH} + 2\text{OH}^- + \text{Zn}(\text{OH})_2$, während der beständigere $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ -Komplex unverändert bleiben soll. Ein großer Überschuß an Formaldehyd zersetzt aber auch den Kupfer(I)-cyanokomplex: $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-} + 3\text{CH}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{CN} \cdot \text{CH}_2\text{OH} + 2\text{OH}^- + \text{CuOH}$. [Es gelang uns auf diese Weise, das Kupfer(I)-hydroxyd bequem darzustellen.]

Arbeitet man, wie üblich, mit Eriochromschwarz T als Indicator, so ergeben sich große Schwierigkeiten. Das nach der letzten Gleichung entstandene Cu^+ -Ion wird nämlich rasch zu Cu^{2+} oxydiert, das — selbst in Spuren — eine bestimmte Menge des Indicators festhält. Da $K_{\text{CuI}} > K_{\text{CuY}}$, kann der Farbumschlag des Indicators nicht stattfinden.

Obwohl wir den Formaldehyd (20%ige Lösung) tropfenweise zusetzten und jedesmal das Auftreten einer durch Bildung von $\text{Zn}(\text{OH})_2$ verursachten Opalescenz abwarteten, gelang es nur selten, die Zersetzung des Kupfer(I)-cyanokomplexes zu verhindern und so die Titration des Zinks mit ÄDTA in Gegenwart von Erio T bei $\text{pH} \sim 10$ zu ermöglichen.

Die maßanalytische Bestimmung des Zinks in Gegenwart von Murexid weist nicht die Schwierigkeiten der Methode mit Erio T auf. Der Indicator wird nicht von Cu^{2+} blockiert. Spuren von Cu^{2+} verursachen nur unbedeutende Fehler, ohne den Farbumschlag des Indicators zu verhindern.

Versuche

Bestimmung von Zink

Arbeitsweise. Eine Lösung, die höchstens 20 mg Zn enthalten soll, wird mit Natronlauge auf 100 ml und pH 5 gebracht, worauf man 10 ml einer 1 m NH_4Cl -Lösung zufügt und mit Ammoniak den entstandenen $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Niederschlag auflöst. Die Lösung muß ein pH von 8,0—9,0 haben. Sodann wird eine Messerspitze Indicator (Gemisch von 1 Teil Murexid und 200 Teilen NaCl) zugesetzt und bei Zimmertemperatur mit einer 10^{-2} m ÄDTA-Lösung bis zum Farbumschlag von Gelb nach Violett titriert. Der Farbumschlag ist deutlich.

1 ml 10 m ÄDTA-Lösung entspricht 0,6538 mg Zn.

In Tab. 1 sind die Ergebnisse der Zn-Bestimmung mit 10^{-2} m ÄDTA-Lösung in Gegenwart von Murexid wiedergegeben. Der Titer der Zn^{2+} -Lösung wurde mit Hilfe einer ÄDTA-Lösung in Gegenwart von Eriochromschwarz T unter den gleichen Bedingungen und in bekannter Weise (pH 8—9) eingestellt.

Tabelle 1

Verwendete Zn^{2+} -Menge in Milligramm (Erio T)	2,18	4,38	13,07	17,42
Gefundene Zn^{2+} -Menge in Milligramm (Murexid)	2,19	4,39	12,99	17,32
Differenz in Prozent	+0,46	+0,23	-0,61	-0,57

Die Titration des Zinks mit ÄDTA-Lösung in Gegenwart von Murexid liefert also dieselben Resultate wie die Titration in Gegenwart von Erio T.

Bestimmung von Zink und Kupfer nebeneinander

Arbeitsweise. In einer Probe wird die Summe $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$ bestimmt. Zu diesem Zweck wird die Lösung, die ungefähr 60 mg Cu^{2+} und Zn^{2+} enthalten soll, mit Natronlauge auf $\text{pH} \sim 5$ gebracht und anschließend mit 10 ml 1 m NH_4Cl -Lösung und Ammoniak bis zum Auflösen der Hydroxydniederschläge versetzt. Die Lösung hat dann $\text{pH} 8-9$. Man titriert anschließend bei Zimmertemperatur mit einer 10^{-2} m ÄDTA-Lösung in Gegenwart von Murexid bis zum Farbumschlag von Gelb nach Violett.

In einer anderen Probe wird Zink allein folgendermaßen bestimmt: Zu Beginn wird die Lösung wie im Falle der Gesamtbestimmung von $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$ behandelt. Nach Lösen des Niederschlages in Ammoniak versetzt man tropfenweise mit 1 m KCN-Lösung bis zur völligen Entfärbung und fügt noch 1 ml Überschuß hinzu. Danach wird tropfenweise eine 2%ige Formaldehydlösung zugesetzt und nach Zugabe jedes Tropfens 3–4 sec gewartet. Sobald die Lösung infolge von $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Bildung opalescent erscheint, fügt man nur noch 3–4 Tropfen Formaldehydlösung hinzu und schüttelt 2–3 min tüchtig durch. Sodann löst man den $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Niederschlag in Ammoniak. Die Lösung soll einen pH -Wert von 8–9 haben; ist er infolge von KOH-Bildung höher, so setzt man ihn durch Zusatz von 2 n Salzsäure oder besser NH_4Cl -Lösung auf den gewünschten Wert herab. Nun fügt man Murexid (1 Teil Indicator + 200 Teile NaCl) zu und titriert bei Zimmertemperatur mit einer 10^{-2} m ÄDTA-Lösung bis zum Farbumschlag von Gelb nach Violett.

Der Farbumschlag ist deutlich und die Ausführung der Titration verursacht keine Schwierigkeiten.

1 ml 10^{-2} m ÄDTA-Lösung entspricht 0,6538 mg Zn und 0,6354 mg Cu.

Verwendet man für beide Titrationen gleiche Proben, so ist das für die Titration des Cu allein verbrauchte Volumen: $V_{\text{Cu}} = F_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}} (V_{\text{Cu}} + V_{\text{Zn}} - V_{\text{Zn}})$, wobei $F_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}}$ der Faktor der 10^{-2} m ÄDTA-Lösung ist; $V_{\text{Cu}} + V_{\text{Zn}}$ und V_{Zn} sind die zur Summenbestimmung und zur Zn-Bestimmung verbrauchten Volumina der 10^{-2} m ÄDTA-Lösung.

In Tab.2 bringen wir die Analysenergebnisse eines Gemisches von Cu^{2+} und Zn^{2+} .

Tabelle 2

Verwendete Cu-Menge in Milligramm		57,46	66,40	33,20	17,24	18,85
Verwendete Zn-Menge in Milligramm		2,18	4,38	4,38	4,36	17,42
Cu gefunden	Milligramm	57,36	65,68	32,94	17,25	18,70
	Fehler %	-0,17	-1,08	-0,48	+0,06	-0,81
Zn gefunden	Milligramm	2,19	4,39	4,41	4,35	17,32
	Fehler %	+0,46	+0,23	+0,70	-0,23	-0,57

Aus den Versuchen geht hervor, daß die beschriebene Methode gute Ergebnisse liefert.

Zusammenfassung

Es wird eine Bestimmungsmethode des Zinks durch Titration mit ÄDTA in Gegenwart von Murexid beschrieben. Diese Bestimmung ist möglich, da einerseits $K_{\text{ZnI}_2} > 10^5$ und $\log \frac{K_{\text{ZnY}}}{K_{\text{ZnI}_2}} > 10^4$ sind, andererseits die

Reaktion: $\text{Zn}(\text{H}_3\text{I})_2^{2-} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightleftharpoons \text{ZnY}^{2-} + 2\text{H}_4\text{I}^-$ in beiden Richtungen mit großer Geschwindigkeit abläuft.

Der Farbumschlag (von Gelb nach Violett) ist auch deshalb deutlich, weil die Werte der molaren Extinktionskoeffizienten, sowohl des Chelates $\text{Zn}(\text{H}_3\text{I})_2^{2-}$, als auch des Indicators H_4I^- groß sind.

Die nach der beschriebenen Methode erhaltenen Ergebnisse sind praktisch identisch mit denen, die man bei der Titration in Gegenwart von Erio T erhält.

Bei der ferner beschriebenen Methode zur Bestimmung von Kupfer und Zink nebeneinander sind die bei Anwendung von Erio T als Indicator auftretenden Schwierigkeiten — nämlich die Blockierung des Indicators und das Mißlingen der Analyse — völlig beseitigt.

Die Summe beider Kationen und das Zink allein werden durch direkte Titration mit ÄDTA in Gegenwart von Murexid bestimmt.

Die Methode ist einfach und liefert gute Ergebnisse. Sie kann bei der Analyse von Legierungen, von Erzen und von Kupfer und Zink enthaltenden Lösungen (galvanische Bäder) mit Erfolg angewendet werden.

Gleichzeitig wird auch auf eine neue und bequeme Darstellungsmöglichkeit für Kupfer(I)-Hydroxyd durch Zersetzung des Kupfer(I)-cyanokomplexes mit Formaldehyd hingewiesen.

Literatur

¹ FLASCHKA, H.: diese Z. **138**, 332 (1953). — ² FORTUIN, J. M., P. KARSTEN u. H. L. KIES: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 356 (1954); vgl. diese Z. **145**, 271 (1955). — ³ KIMRUNEN, I., u. R. MERIKANTO: Chemist-Analyst **41**, 76 (1952); vgl. diese Z. **143**, 212 (1954). — ⁴ SCHWARZENBACH, G.: Die komplexometrische Titration, II. Auflage Stuttgart 1956. a) S. 7; b) S. 34. — ⁵ TOLMAČEV, V. N., u. T. JU. VESTFRID: J. neorg. Chim. **2**, 60 (1957).

Prof. Dr. C. LITEANU, Cluj, Str. Pasteur nr. 40, Rumänische Volksrepublik

Aus dem Chemischen Untersuchungsamt für das Saarland, Saarbrücken

Eine Methode zur Bestimmung des Monomergehaltes im Polystyrol und daraus hergestellten Fertigerzeugnissen

Von

J. EISENBRAND und H. W. EICH

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 16. Januar 1960)

Zur Bestimmung des Gehaltes an Styrol im Polystyrol sind mehrere Vorschriften veröffentlicht worden, hauptsächlich zu dem Zweck, während des Herstellungsprozesses des Polystyrolrohstoffes den Grad der Polymerisation feststellen zu können. Es interessiert jedoch auch der

Styrolgehalt in Fertigerzeugnissen aus Polystyrol, weil das Monomere von bestimmten Lebensmitteln aus Gebrauchsgegenständen dieser Kunststoffklasse mehr oder weniger herausgelöst wird¹. Das ist um so mehr zu beachten, als Polystyrolgegenstände in steigendem Maße im Lebensmittelverkehr anzutreffen sind. Bei von uns durchgeführten Extraktionsversuchen steht in den meisten Fällen der herausgelöste Anteil an Monomerem im Verhältnis zum Monomergehalt im Kunststoff selbst, so daß eine Bestimmung des letzteren zur Beurteilung von Polystyrol-Bedarfsgegenständen herangezogen werden kann¹.

An eine hierfür in Frage kommende Methode sind folgende Anforderungen zu stellen: Kleine Styrolmengen müssen sich quantitativ erfassen lassen, der apparative Aufwand muß möglichst gering sein, und die dem Polystyrol bei der Herstellung und Aufarbeitung zugesetzten Stoffe dürfen nach Möglichkeit die Bestimmung des Monomergehaltes nicht beeinflussen.

Die Erfüllung der letzten Anforderungen ist bei Bestimmungsmethoden, die zur Prüfung der Polystyrolrohprodukte dienen, weniger von Bedeutung und wird von den bekannten Verfahren, ausgenommen bei der Bestimmung im Infrarot⁵, nicht erfüllt. Soll jedoch die Bestimmung des Monomergehaltes im fertigen Kunststoffergebnis erfolgen, so muß eine Erfüllung dieser Anforderung angestrebt werden, denn beim Herstellen der Kunststoffgegenstände erhält der Polystyrolrohstoff die verschiedensten Zusätze wie Gleitmittel, Formtrennmittel und oft auch Farbstoffe*.

McGOVERN, GRIM u. TEACH² beschreiben eine Bestimmungsmethode, die auf der verschiedenen Löslichkeit von Styrol und Polystyrol beruht. Eine Lösung des Kunststoffes in Toluol wird in einen Überschuß von Methanol eingegossen. Dabei fällt das Polymere aus, während das Monomere, allerdings auch das Di- und Trimere, sowie zugesetzte methanollösliche Stoffe, in Methanol gelöst verbleiben. Der getrocknete Niederschlag von der Einwaage in Abzug gebracht, ergibt den Monomergehalt. Diese Methode soll bei einem Styrolgehalt von 2% eine Reproduzierbarkeit von 0,1% besitzen.

Durch Addition von Halogen an die Doppelbindung des Styrols läßt sich ebenfalls sein Gehalt im Kunststoff bestimmen³. Bei dieser Methode handelt es sich um eine abgewandelte Jodzahlbestimmung mittels Jodtrichlorid. Sie kann jedoch nur dann dem vorhandenen Styrolgehalt entsprechende Werte liefern, wenn sonst keine halogenbindenden Anteile im Kunststoff vorhanden sind.

Eine weitere Möglichkeit ist durch die von SLOWINSKI u. CLAVER⁵ beschriebene Infrarotmethode gegeben. Hier wird die Absorption des in Schwefelkohlenstoff gelösten Kunststoffes bei 10,12 μ gemessen. Neben dem apparativen Aufwand sind die zeitraubende Aufstellung einer Eichkurve und die Unempfindlichkeit der Methode bei kleinen Monomerenanteilen zu erwähnen. Im besten Falle sind noch 0,1% Styrol zu erkennen.

Zwei weitere bekannte Methoden beruhen auf Lichtabsorptionsmessungen im ultravioletten Spektralbereich. McGOVERN, GRIM u. TEACH² führen die Bestimmung

* Eine Aufzählung der in Polystyrolbedarfsgegenständen zugelassenen Stoffe und ihre Höchstmengen, siehe B. Gesundheitsblatt Nr. 16, 31. 7. 1959.

bei 282 und 291 nm durch. Bei diesen Wellenlängen zeigt das Styrol zwei ausgeprägte Absorptionsmaxima⁶, während das Polymere hier nur eine geringe Absorption besitzt. Zur Messung wird der Kunststoff in Toluol oder Chloroform gelöst. Enthält er außer Polystyrol und Styrol noch Stoffe, die selbst im Bereich dieser Wellenlängen Lichtabsorption zeigen, so erhöht sich natürlich der ermittelte Monomergehalt, vor allem, weil bei diesen Wellenlängen die Lichtabsorption des Styrols nicht besonders groß ist. Zur Aufstellung der Eichkurve müssen Lichtabsorptionen bekannter Mischungen aus monomerfreiem Polystyrol und Styrol bestimmt werden.

Die von NEWELL⁴ beschriebene UV-Bestimmungsmethode beruht auf Absorptionsmessungen der Lösung des Kunststoffes in Chloroform bei kleineren Wellenlängen. Im Bereich von 240–250 nm besitzt das Styrol seine größte Lichtabsorption. Da jedoch das in Betracht kommende Lösungsmittel hier sehr starke Eigenabsorption zeigt, werden zu den Messungen die Wellenlängen 250, 255 und 260 nm herangezogen. Wie aus dem Spektrum des Styrols hervorgeht⁶, ist in diesem Bereich die Lichtabsorption sehr stark abhängig von der Wellenlänge, die Wellenlängenskala des benutzten Gerätes muß also sehr genau sein. Da das Beersche Gesetz gültig ist, kann der Gehalt an Monomeren aus den spezifischen Extinktionen des gelösten Kunststoffes bei den drei angegebenen Wellenlängen bestimmt werden.

Die Methode soll bei Gemischen aus reinem Polystyrol und Styrol eine Genauigkeit von 0,02% erreichen, bei der Bestimmung des Monomergehaltes in Kunststoffgegenständen des Handels jedoch weniger genau sein. Der Grund hierfür ist der, daß die Polystyrol-Fertigerzeugnisse noch Fremdstoffe enthalten, deren Lichtabsorption wie bei der zuerst beschriebenen UV-Methode mit gemessen wird. Die

hierdurch bedingten Fehler dürften bei dieser Methode jedoch kleiner sein, weil die Messungen bei Wellenlängen sehr starker Styrollichtabsorption vorgenommen werden.

Bei der von uns ausgearbeiteten Methode wird eine Chloroformlösung des Polystyrolkunststoffes in einen Überschuß von Methanol gegeben. Dabei fällt, wie bei der zuerst beschriebenen Methode², das Polymere als flockiger Niederschlag aus und in Lösung bleiben das Styrol, sein Di- und Trimeres und andere methanollösliche Bestandteile des Kunststoffes. In der klaren Lösung wird der Gehalt an Monomerem durch Messen der Lichtabsorption bestimmt.

Bei den vorher beschriebenen UV-Methoden^{2,4} setzt sich die gemessene Lichtabsorption zusammen aus der des Styrols, der des Polymeren und

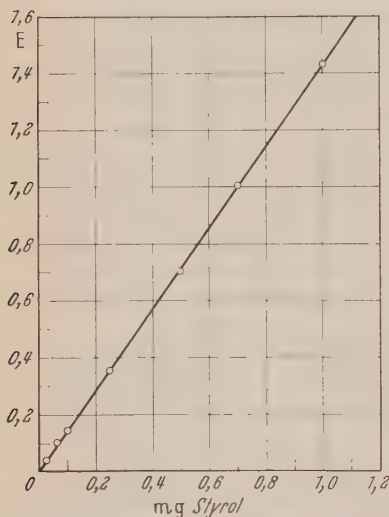


Abb. 1. Eichkurve zur Bestimmung des Styrols durch Lichtabsorptionsmessung bei 245 nm; Küvette $d = 1$ cm

derjenigen anderer Stoffe, die dem Kunststoff bei der Herstellung und Verarbeitung zugesetzt werden. Bei der Ermittlung des Monomergehaltes wird jedoch nur die durch das Polymere bedingte Absorption berücksichtigt. Durch das Einbringen der Chloroformlösung des Kunst-

stoffes in Methanol fällt das Polymere vollständig aus, und es fallen ebenfalls alle diejenigen Stoffe, die in dem Fällungsmittel unlöslich sind. Die so gemessene Lichtabsorption besteht also aus der des Styrols und derjenigen solcher Zusatzstoffe, die in dem Fällungsmittel gelöst bleiben.

Die Messung der Lichtabsorption erfolgt bei 245 nm. Wie das Spektrum zeigt⁶, besitzt hier das Styrol seine stärkste Absorptionsbande, die im Maximum einen relativ flachen Verlauf aufweist. Die Messung bei dieser Wellenlänge ist möglich, weil Methanol, zu 10% mit Chloroform versetzt, hier noch sehr gute Lichtdurchlässigkeit besitzt im Gegensatz zu Chloroform oder Toluol, die als Lösungsmittel bei den anderen UV-Methoden verwandt werden müssen. Zur Aufstellung der Eichkurve (siehe Abb.1) dienen Lösungen von frisch destilliertem Styrol in Methanol.

Durchführung der Bestimmung des Styrols im Polystyrol

Ungefähr 0,1 g des Kunststoffes werden genau abgewogen und in 50 ml Chloroform gelöst. 10 ml dieser Chloroformlösung werden aus einer Bürette mit dünn ausgezogenem Hahn langsam in einen 100 ml-Meßkolben, der ungefähr 70–80 ml Methanol enthält, einfließen lassen. Dabei wird der Kolben umgeschüttelt. Nach Zugabe der Chloroformlösung wird mit Methanol auf 100 ml ergänzt und kräftig geschüttelt. Aus der zuerst milchigen Flüssigkeit scheidet sich das Polymere bald in Form weißer Flocken ab.

Nach dem Stehen über Nacht ist die Lösung über dem weißen Niederschlag vollkommen klar. Sie wird mit einer Pipette abgehoben, durch ein Filter gegossen, und zur Lichtabsorptionsmessung bei 245 nm eingesetzt. Als Vergleichslösung dient Methanol, dem 10% Chloroform zugesetzt werden.

Zu den Messungen wurde das Spektralphotometer PMQ II/Zeiss benutzt. Die Messungen wurden bei größter Empfindlichkeit bei Spaltbreiten von 0,02 bis 0,03 mm unter Verwendung von Quarzküvetten der Schichtdicken $d = 1$ cm und $d = 2$ cm durchgeführt.

Tabelle 1. *Bestimmung des Styrolgehaltes in Styrol-Polystyrolgemischen nach angegebener Methode*

Prozent Styrol des Styrol-Polystyrol- gemisches	E	Prozent Styrol gefunden	Differenz zum theoretischen Wert
	Küvette $d = 2$ cm * Küvette $d = 1$ cm		
0,10	0,052	0,13	+ 0,03
0,40	0,235	0,40	0,00
0,80	0,455	0,80	0,00
1,20	0,698	1,22	+ 0,02
1,60	*0,457	1,59	– 0,01
2,00	*0,578	2,02	+ 0,02

Tab.1 zeigt die nach der beschriebenen Methode bestimmten Styrolmengen in bekannten Gemischen von reinem Polystyrol und Styrol.

Zur Reinigung wurde das Polystyrol in Chloroform gelöst und durch Eingießen in einen Überschuß von Methanol ausgefällt. Die Fällung wurde 5 mal wiederholt.

In Tab. 2 sind die Ergebnisse einiger Doppelbestimmungen wiedergegeben, die bei Polystyrolgebrauchsgegenständen nach der angegebenen Methode durchgeführt wurden.

Tabelle 2. *Doppelbestimmung des Styrolgehaltes in Polystyrolgebrauchsgegenständen nach angegebener Methode*

Probe Nr.:	1. Bestimmung		2. Bestimmung		Differenz
	E Küvette $d = 2 \text{ cm}$	Prozent Styrol	E Küvette $d = 2 \text{ cm}$	Prozent Styrol	
1	0,335	0,59	0,328	0,57	0,02
2	0,530	0,93	0,530	0,93	0,00
3	0,262	0,45	0,268	0,46	0,01
4	0,267	0,46	0,290	0,50	0,04
5	0,835	1,45	0,855	1,49	0,04
6	0,815	1,42	0,805	1,41	0,01
7	0,640	1,12	0,668	1,17	0,05
8	0,276	0,47	0,248	0,43	0,04

Wie aus Tab. 1 hervorgeht, reicht die Genauigkeit der beschriebenen Methode an diejenige der Methode von NEWELL heran. Bei den Bestimmungen des Monomeren in seinen Gemischen mit reinem Polystyrol beträgt der maximale Fehler 0,03%. Der relative Fehler wächst naturgemäß mit Abnahme der zu bestimmenden Styrolmenge. Die beschriebene Methode bietet gegenüber den bekannten Verfahren mit Ausnahme der Styrolbestimmung im Infrarot vor allem den Vorteil, daß sie bei Polystyrolkunststoffen, die außer Styrol noch andere Stoffe enthalten, eine größere Selektivität besitzt. Tab. 2 zeigt, daß die Methode bei Doppelbestimmungen des Monomereingehaltes in Polystyrolfertigerzeugnissen bei einer größten Differenz von 0,05% gut reproduzierbare Werte liefert. Weiter ist als Vorteil anzuführen, daß die Messung der Lichtabsorption unter Verwendung eines relativ gut durchlässigen Lösungsmittels im Bereich des stärksten Absorptionsmaximums des Styrols bei 245 nm erfolgt.

Als Nachteil der Methode gegenüber den beschriebenen UV-Methoden ist der etwas größere Arbeitsaufwand anzuführen, der durch das Ausfällen der in Methanol unlöslichen Anteile bedingt ist.

Zusammenfassung

Es wird eine neue Methode zur Bestimmung des Monomereingehaltes in Polystyrol und seinen Fertigerzeugnissen im Ultraviolett beschrieben. Während bei bekannten UV-Methoden die Lichtabsorption der Kunststofflösung gemessen und daraus der Monomereingehalt ermittelt wird, wird hier durch Einbringen der Kunststofflösung in Methanol das Polymere ausgefällt und das in Methanol gelöste Styrol direkt bestimmt.

Dies hat den Vorteil, daß die Stoffe, die im Polystyrol neben dem Monomeren vorliegen und in dem benutzten Fällungsmittel unlöslich sind, nicht mit erfaßt werden. Da das benutzte Lösungsmittel im Gegensatz zu den Lösungsmitteln der anderen UV-Methoden eine geringe Eigenabsorption besitzt, kann die Messung der Lichtabsorption im größten Maximum des Polystyrols erfolgen, das bei 245 nm liegt und eine gewisse Breite besitzt.

Die Arbeit wurde mit Mitteln des ERP-Sondervermögens durchgeführt, für deren Bereitstellung wir dem Bundesinnenministerium und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir auch für die Überlassung des Spektralphotometers PMQ II/Zeiss.

Literatur

¹ EISENBRAND, J., u. H. W. EICH: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch., Veröffentlichung demnächst. — ² MCGOVERN, J. J., J. M. GRIM u. W. C. TEACH: Analyt. Chemistry **20**, 312 (1948). — ³ Methode zur Bestimmung von Styrol im Polystyrol nach DIN 53719. — ⁴ NEWELL, J. E.: Analyt. Chemistry **23**, 445 (1951); vgl. diese Z. **135**, 231 (1952). — ⁵ SLOWINSKI, E. J., u. G. C. CLAVER: J. Polymer Sci. **27**, 269 (1955). — ⁶ WARD, A. L., u. W. J. ROBERTS: Styrene, Intersci. Publ. New York 1951, S. 56.

Prof. Dr. J. EISENBRAND, Saarbrücken, Mainzer Straße 233

Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Friedrich Schiller-Universität Jena

Zur spektroskopischen ^{15}N -Bestimmung unter Verwendung eines Stufenfilters

Von

H. FAUST

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 28. Januar 1960)

Der zentralen Rolle des Stickstoffs im Leben der Organismen entsprechend, gewinnt die Anwendung des stabilen Isotops ^{15}N zu Markierungszwecken für die Untersuchung vieler agrikulturchemischer, biologischer und chemischer Probleme mehr und mehr an Bedeutung. Besondere Fragen zwingen direkt dazu, bestimmte Verbindungen zu markieren, um ihren Weg im Stoffwechsel von Mensch, Tier oder Pflanze oder in einer chemischen Reaktionskette verfolgen zu können.

Der breiten und allgemeinen Anwendung des Isotops ^{15}N stand bis vor wenigen Jahren entgegen, daß eine Bestimmung des ^{15}N -Gehaltes

nur mit dem Massenspektrometer möglich war. Dies scheint auch der Grund dafür zu sein, daß im Vergleich zu einer fast unübersehbaren Anzahl von Veröffentlichungen, die sich mit radioaktiven Isotopen befassen, die bis jetzt erschienenen Literaturangaben über ^{15}N relativ gering sind.

Dieses Fehlen einer auch für die Untersuchung zahlreicherer Proben geeigneten Methode, die einfach, schnell und genügend genau arbeitet, machte sich als empfindlicher Mangel bemerkbar. 1950 gelang es nun HOCH u. WEISSER^{4,12} eine Methode auszuarbeiten, die diesen Forderungen in fast vollkommener Weise gerecht wird. Sie gestattet es, mit einem Quarzspektrographen die relative Häufigkeit von ^{15}N in Atomprozenten kurzfristig genau zu ermitteln. Dabei ist die Bedienung der Apparaturen einfach, und im Laufe des Verfahrens treten nur wenig Störungsquellen auf, die häufig leicht zu beheben sind. Spätere Arbeiten^{6,7} befaßten sich vorwiegend mit Verbesserungen und Vereinfachungen der Analyse. Hauptziel war dabei, sich von den Inhomogenitäten in der Photoemulsionsschicht der Spektralplatte bzw. von den in die Schwärzungsgleichung eingehenden Faktoren wie dem Schwarzschildexponent p unabhängig zu machen. Diese Methode in ihrem Grundprinzip wird bei uns bereits seit längerer Zeit mit sehr gutem Erfolg angewandt.

Zur Messung der Intensitätsverhältnisse benutzen wir nicht die Variation der Belichtungszeit oder rotierende Sektoren^{6,7}, sondern ein Stufenfilter, über dessen Eignung für die ^{15}N -Analyse im folgenden berichtet werden soll*.

Experimentelle Durchführung

Das aus der Pflanzensubstanz nach KJELDAHL gewonnene Ammoniumchlorid³ wird bei einem Vakuum von 10^{-5} Torr in Quarzglühröhrchen über entgastetes, glühendes CuO und Cu sublimiert und das entstehende Stickstoffgas in ausgeheizte Entladeröhrchen von etwa 5 ml Inhalt bei einem Druck von etwa 3 Torr abgefüllt⁴. Etwaige bei der Oxydation des Ammoniumsalzes entstehende störende Dämpfe von Wasser, Ammoniak sowie die Quecksilberdämpfe der Diffusionspumpe werden mit flüssigem Stickstoff oder flüssiger Luft ausgefroren.

In den Entladungsöhrchen erfolgt die elektrodenlose Anregung mittels eines Hochfrequenzsenders von etwa 7 MHz. Während der Aufnahme kühlt ein kräftiger Luftstrom die Capillare des Entladeröhrchens. Die ursprünglich gewählte Aufnahmeanordnung einer direkten, verkleinerten Abbildung der Capillare auf den Spektrographenspalt konnte bei Benutzung des Stufenfilters nicht beibehalten werden. Die Intensitätsverteilung des emittierten Lichtes über die ganze Länge der Capillare ist nicht gleich, so daß Fehler bis zu ± 10 at-% ^{15}N verursacht werden können. Es wurde deshalb die bei der üblichen quantitativen spektrochemischen Analyse benutzte Aufnahmeanordnung gewählt, die eine reproduzierbare und homogene Ausleuchtung des Spaltes ermöglicht¹⁰.

* Die Verwendung eines Stufenfilters wurde durch Überlegungen und experimentelle Untersuchungen nahegelegt, die von Mitarbeitern des Physikalischen Institutes der Universität Jena (Direktor: Prof. Dr. W. SCHÜTZ) angestellt wurden.

Das von den Stickstoffmolekeln emittierte Licht wird in einem Quarzspektrograph „Q 24“ der Fa. VEB Carl Zeiss, Jena, zerlegt und auf Agfa-Spektralplatten „blau extrahart“ aufgenommen. Die Entwicklung der Platten geschieht mit Metol-Hydrochinon nach Vorschrift. Die Schwärzungsmessung erfolgt mit einem Zeiss-Schnellphotometer. Die spektroskopische Bestimmung einer Probe dauert etwa 10 min.

Grundlagen

Die Grundlagen dieser Methode sind bereits an anderer Stelle^{4,6,7,12} eingehend erörtert worden. Es soll hier nur noch einmal das Wesentliche zusammengestellt werden.

Wird Stickstoffgas in einem elektrodenlosen Entladerohr mittels Hochfrequenz zum Leuchten angeregt und das emittierte Licht durch ein Quarzprisma in sein Spektrum zerlegt, so beobachtet man einen spektroskopischen Isotopieeffekt, der für eine quantitative Bestimmung der relativen Häufigkeit der leichten $^{14}\text{N}_2$ -, der gemischten $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ - und der schweren $^{15}\text{N}_2$ -Molekel geeignet ist.

Aus Abb. 1 ist zu ersehen, daß sich der Isotopieeffekt dahingehend äußert, daß z. B. neben dem 1,0-Bandenkopf der $^{14}\text{N}_2$ -Moleküle bei 3159 Å in Richtung nach längeren Wellenlängen hin der Bandenkopf der $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ -Molekel bei 3162 Å und der Bandenkopf der $^{15}\text{N}_2$ -Molekel bei 3165 Å auftreten. Zur Analyse solcher Proben, die weniger stark mit ^{15}N (unter 50%) angereichert sind, vergleicht man den 1,0-Bandenkopf der $^{14}\text{N}_2$ -Moleküle bei 3159 Å mit dem 1,0-Bandenkopf der $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ -Moleküle bei 3162 Å und bestimmt deren Intensitätsverhältnis durch Photometrierung ihrer Schwärzungen auf einer Spektralplatte.

HÜRZELER u. HOSTETTLER^{6,7} erkannten bald, daß die Variation der Belichtungszeit zur Herstellung gleicher Schwärzung der beiden Bandenköpfe große Nachteile besitzt, weil der Schwarzschildexponent p in die Berechnung der Isotopenkonzentrationsverhältnisse eingeht. Sie halten deshalb die Belichtungszeit konstant und benutzen eine abgestufte Reihe rotierender Sektoren zur Messung des Intensitätsverhältnisses. Die photographische Platte dient dabei nur als Nullinstrument, und der Schwarzschildexponent p ist als eine wesentliche Fehlerquelle ausgeschaltet.

Zur Angleichung der Intensität des Bandenkopfes der $^{14}\text{N}_2$ -Molekel an die des Bandenkopfes der $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ -Molekel wurde von uns ein Quarz-Platin-10-Stufenfilter verwendet, welches direkt vor dem Spalt des Spektrographen staubdicht angebracht ist. Der Transmissionsgrad der einzelnen Stufen ergab sich durch Eichung bei $\lambda = 3159 \text{ Å}$ (vgl. auch⁹)

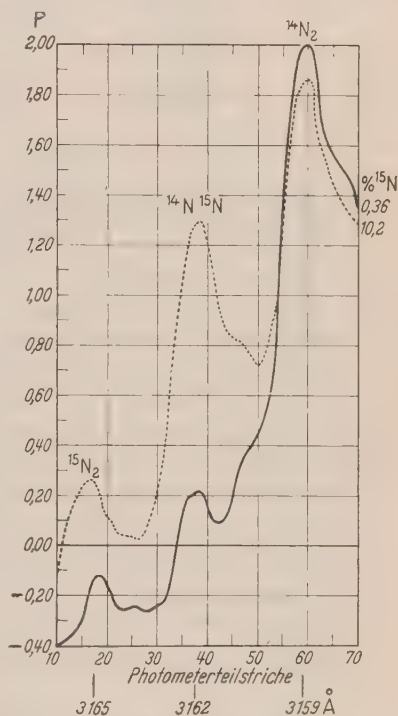


Abb. 1
Schwärzungsverteilung der N_2 -Molekel

und Vergleich mit Proben, deren ^{15}N -Konzentrationen massenspektrometrisch bestimmt worden waren, zu folgenden Werten:

	τ %	% *	$\log \tau$
Stufe 1	100,0		2,000
Stufe 2	34,51	$\pm 1,1$	1,538
Stufe 3	22,65	$\pm 1,2$	1,355
Stufe 4	14,42	$\pm 1,0$	1,159
Stufe 5	9,141	$\pm 0,98$	0,961
Stufe 6	5,585	$\pm 1,0$	0,747
Stufe 7	3,707	$\pm 0,86$	0,569
Stufe 8	1,945	$\pm 0,92$	0,289
Stufe 9	1,208	$\pm 1,1$	0,082
Stufe 10	0,5297		0,724—1

* Relativer Fehler.

Die Bemessung der Durchlässigkeiten erlaubt die Erfassung jeder beliebigen ^{15}N -Konzentration im Bereich von 0—14 at%-exc ^{15}N .

Die Anwendung eines Stufenfilters von bekannter Durchlässigkeit bringt den Vorteil mit sich, daß mit einer einzigen Aufnahme jede unbekannte ^{15}N -Konzentration, die innerhalb des oben angegebenen Bereiches liegt, ermittelt werden kann. Natürlich läßt sich auch ein Filter mit jeder anderen Abstufung des Transmissionsgrades anfertigen. Für die Bestimmung des ^{15}N -Gehaltes von Tier-, Pflanzen- und Bodenmaterial ist jedoch die angeführte Abstufung zweckmäßig, weil durch die eintretende Verdünnung mit ^{14}N die Isotopenkonzentration häufig niedrig liegt.

Ferner ist das Analysenergebnis unabhängig von Intermittenzeffekten, von Schwankungen der Anregungsleistung des Senders sowie von unvermeidlichen druckabhängigen Intensitätsschwankungen des emittierten Lichtes. Man erreicht unseres Erachtens dadurch eine bessere Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und eine vereinfachtere Bedienung.

Berechnung

Unter den Voraussetzungen und Annahmen, die von anderen Autoren^{4,6,7,12} bereits ausführlich diskutiert worden sind, leitet sich für das Verhältnis aus der Konzentration des leichten zu der des schweren Isotops folgende Gleichung ab (1):

$$\frac{\gamma_l}{\gamma_s} = \sqrt{\frac{[^{14}\text{N}_2]}{[^{15}\text{N}_2]}} = \frac{[^{14}\text{N}^{15}\text{N}]}{2 [^{15}\text{N}_2]} = \frac{2 [^{14}\text{N}_2]}{[^{14}\text{N}^{15}\text{N}]} \quad (1)$$

Hat der Bandenkopf der $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ -Molekel die Intensität $i_{^{14}\text{N}^{15}\text{N}}$ und der Bandenkopf der $^{14}\text{N}_2$ -Molekel die Intensität $i_{^{14}\text{N}_2}$, so ergibt sich

$$\frac{\gamma_l}{\gamma_s} = \frac{2 i_{^{14}\text{N}_2}}{i_{^{14}\text{N}^{15}\text{N}}} \quad (2)$$

Die Intensität des $^{14}\text{N}_2$ -Bandenkopfes wird durch das Stufenfilter so abgeschwächt, daß die Schwärzungen der beiden betrachteten Bandenköpfe gleich sind. Ist aber $S_{^{14}\text{N}^{15}\text{N}} = S_{^{14}\text{N}_2}$, so kann aus dem Durchlässigkeitsverhältnis des Filters auf das Verhältnis der Intensitäten geschlossen werden:

$$\frac{\gamma_l}{\gamma_s} = \frac{2 i_{^{14}\text{N}_2}}{i_{^{14}\text{N}^{15}\text{N}}} = \frac{2 \cdot \tau_1}{\tau_2} = x \quad (3)$$

($\tau_1 = 100\%$ = Transmissionsgrad ohne Filter; τ_2 = Transmissionsgrad derjenigen Filterstufe, die $i_{^{14}\text{N}_2} = i_{^{14}\text{N}^{15}\text{N}}$ machen würde).

Da außerdem gilt

$$\gamma_l + \gamma_s = 100, \quad (4)$$

folgt aus (3) und (4):

$$\frac{100}{x+1} = \gamma_s \text{ (in Atom-Prozent)}. \quad (5)$$

Aus Gl. (5) und Abb. 2 ist ersichtlich, daß jedem Wert γ_s ein bestimmter Wert x bzw. nach Gl. (3) ein bestimmter Wert τ_2 zugeordnet ist.

Diese Beziehungen ergeben die Möglichkeit, τ_2 im voraus zu berechnen und für die Ermittlung von γ_s so auszunutzen, daß in einem Diagramm von dem Punkt gleicher Schwärzung direkt $\gamma_s = ^{15}\text{N}$ in at.-% abgelesen werden kann. Dadurch vereinfacht sich das Aufnahme- und Auswerteverfahren erheblich und gestaltet sich zeitlich rationeller. In 8 Std lassen sich etwa 50 Proben aufnehmen und auswerten. Bei spektroskopischen ^{15}N -Bestimmungen mit photoelektrischer Intensitätsmessung wird ebenfalls ein Zeitaufwand von 10 min für eine Analyse angegeben¹.

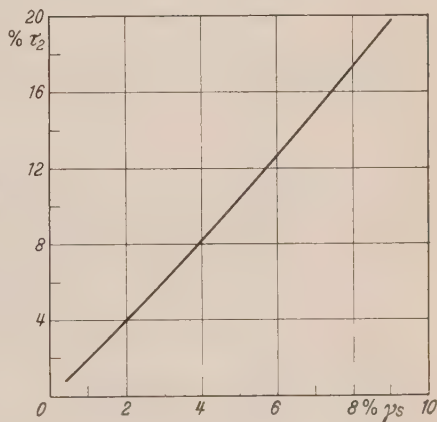


Abb. 2. Beziehungen zwischen ^{15}N -Gehalt und Filterdurchlässigkeit

Praktische Durchführung der Auswertung

Die Schwärzung des $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ -Bandenkopfes sei mit $S_{^{14}\text{N}^{15}\text{N}} = 0,915$ bei $\tau = 100\%$ ermittelt worden. Die Schwärzungsmessung des $^{14}\text{N}_2$ -Bandenkopfes ergab dazu für Filterstufe 3 $S = 1,05$; für Filterstufe 4 $S = 0,82$. Man braucht also nur diejenigen 2 Filterstufen des $^{14}\text{N}_2$ -Bandenkopfes auszumessen, die mit ihrem Wert die Schwärzung des $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ -Bandenkopfes einschließen.

Zur schnellen Auswertung wurde das abgebildete Diagramm benutzt, dessen Ordinate die Schwärzung und dessen Abszisse $\log \tau_2$ bzw. Prozent

^{15}N trägt (Abb.3). Die Verbindung der beiden Schwärzungswerte des $^{14}\text{N}_2$ -Bandenkopfes ergibt eine Strecke, welche durch eine Parallele zur Abszisse, die durch den Punkt $S_{^{14}\text{N}^{15}\text{N}} = 0,915$ geht, geschnitten wird. Das Lot dieses Schnittpunktes zeigt auf der Abszisse denjenigen Transmissionsgrad an, welcher nötig ist, um $S_{^{14}\text{N}_2} = S_{^{14}\text{N}^{15}\text{N}}$ zu machen (im Beispielsfall $\tau_2 = 1,240$). Der nach Gl. (3) und (5) jedem $\log \tau$ -Wert

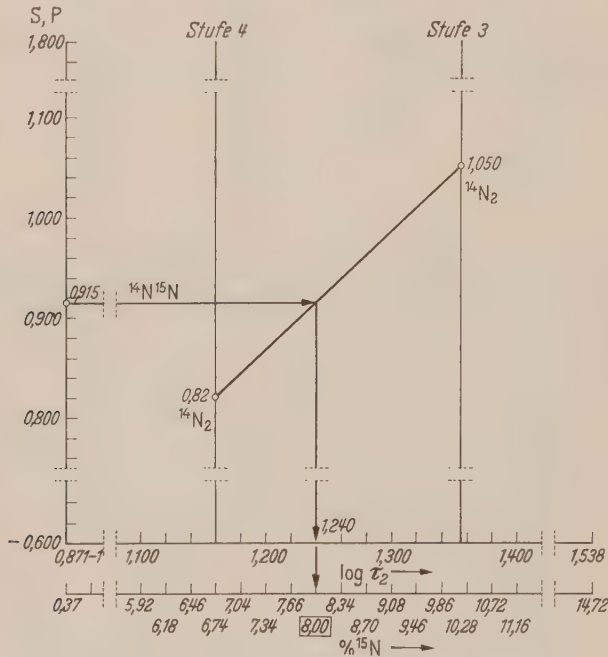


Abb.3. Graphische Ermittlung von $\log \tau_2$ bzw. Prozent ^{15}N

entsprechende Prozent ^{15}N -Wert ist bereits mit in das Diagramm eingezeichnet, so daß die ^{15}N -Konzentration direkt abgelesen werden kann (im angeführten Beispiel $8,00\%$ ^{15}N).

Für brauchbare Analyseergebnisse ist wesentliche Voraussetzung, daß die Auswertung im geradlinigen Teil der Schwärzungskurve vorgenommen wird. Abb.4 zeigt nun, daß es durch Anwendung der P -Transformation gelingt, den unteren gekrümmten Teil der Schwärzungskurve befriedigend zu strecken und einen annähernd geradlinigen Verlauf über einen weiten Intensitätsbereich zu erhalten^{5,8,11}.

Die Berechnung der Transformationskonstante l in erster Näherung⁸ ergab zwar im Durchschnitt einen etwas höheren Wert als 0,5; jedoch schwankten die Einzelwerte erheblich. Die Überprüfung an gemessenen Werten ließ es deshalb gerechtfertigt erscheinen, die übliche Transformation mit $l=0,5$ beizubehalten. Die Tab.1 zeigt, daß bei Auswertung von Stufe zu Stufe (2 und 3, 3 und 4 usw.) die mit der S - und P -Skala erhaltenen Zahlen sehr genau übereinstimmen (10,41

und 10,41; 9,00 und 9,02 usw.). Die Auswertung zwischen Stufe 2 und 10 ist jedoch wegen der Krümmung der Schwärzungskurve *S* nur möglich und zulässig, wenn die Schwärzungswerte *S* nach *P* transformiert werden. Erst dann ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den anderen Werten (10,41 und 10,44; 9,02 und 9,08 usw.). Es fällt auf, daß die auf diese Art erreichten Ergebnisse zum Teil etwas höher liegen (10,44 gegen 10,41; 9,08 gegen 9,02 usw.). Dies hat seine Ursache offenbar darin, daß die Streckung der Kurve nicht ideal ist. Die übliche *P*-Transformation wirkt etwas zu stark (46,2°, Tab. 2).

Gelingt es also, durch eine entsprechende partielle Transformation die normale Schwärzungskurve geradezurichten, so ergeben sich daraus praktische Vorteile. Es ist jetzt möglich, die Stufen 3–9 des Zehnstufenfilters wegzulassen und ein Dreistufenfilter zu verwenden, welches z. B. nur noch die Stufen 1, 2 und 10 des von uns benutzten Zehnstufenfilters hat. Damit wäre eine erhebliche Platzersparnis auf der Photoplatte verbunden. Allerdings entfällt die Möglichkeit der Mittelung des Fixpunktes durch Vergleich mehrerer Filterstufen.

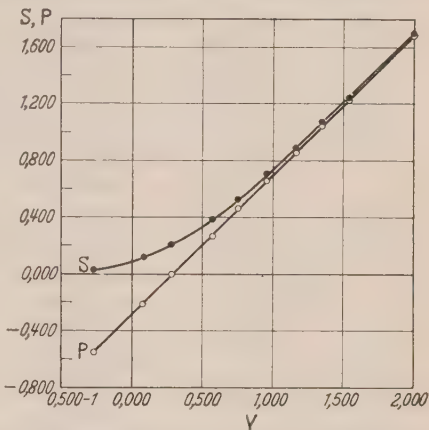


Abb. 4. Schwärzungskurve bei 3159 Å (¹⁴N₂-Bandenkopf; Agfa-Spektralplatte „blau extrahart“)

Tabelle 1. *Einfluß einer Schwärzungstransformation auf das Meßergebnis*

Auswertung zwischen Filterstufe	Ergebnis: ‰ ¹⁵ N		Auswertung zwischen Filterstufe	Ergebnis: ‰ ¹⁵ N	
	Maßsystem <i>S</i>	<i>P</i>		Maßsystem <i>S</i>	<i>P</i>
1–2–3	10,41	10,41	1–6–7	1,97	1,96
1–2–10	8,86	10,44	1–2–10	1,21	1,91
1–3–4	9,00	9,02	1–7–8	1,01	1,00
1–2–10	7,58	9,08	1–2–10	0,50	0,99
1–3–4	7,91	7,91	1–8–9	0,81	0,82
1–2–10	5,92	8,04	1–2–10	0,52	0,79
1–4–5	4,76	4,82	1–9–10	0,36	0,37
1–2–10	2,53	4,93	1–2–10	0,33	0,37
1–5–6	2,96	2,96			
1–2–10	1,21	3,05			

Tabelle 2. *Streckung der Schwärzungskurve durch die P-Transformation*

Maß- system	Filterstufe		Differenzen	Filterfaktor ΔY_m	Gradation γ	Neigungs- winkel α
	3	4				
<i>S</i>	1,200	1,030	$\Delta S = 0,170$	0,177	0,961	43,8°
	0,234	0,140	0,094	0,177	0,531	28,0°
<i>P</i>	1,186	1,009	$\Delta P = 0,177$	0,177	1,000	45,0°
	0,044	–0,140	0,184	0,177	1,040	46,2°

Tabelle 3. Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse unter verschiedenen Versuchsbedingungen

Druck im Entladerohr in Torr	2,3				4,1				7,1			
	1		2		1		2		1		2	
	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20
Capillardurchmesser des Entladerohres (mm)												
Spaltbreite am Spektrograph (μ)												
Prozent ^{15}N relativ *	99,2	100,1	100,0	99,4	99,6	100,1	101,3	99,8	98,8	100,0	99,4	99,3

* Theoretischer Wert = 100, je 6 Parallelbestimmungen.

Reproduzierbarkeit

Für die Anwendbarkeit einer analytischen Methode ist deren Reproduzierbarkeit von ausschlaggebender Bedeutung. Im folgenden sind verschiedene Versuchsbedingungen sowie notwendiges Material für die Analyse im Hinblick auf ihre Fehlerwirkung untersucht worden. Zunächst zeigt Tab.3, daß Abfülldruck und Capillardurchmesser des Entladerohres sowie die Spaltbreite des Spektrographen in gewissen Grenzen schwanken können, ohne einen wesentlichen Einfluß auf das Meßergebnis auszuüben.

Aus substanzsparenden Gründen wählten wir einen Abfülldruck von 2—4 Torr, wegen der geringeren Neigung zum Erlöschen der Entladung die 2 mm-Capillare und aus Intensitätsgründen eine Spaltbreite von 20 μ .

Zum Abfüllen des Stickstoffgases werden stets neue Entladerohre benutzt. Ein Vergleich dreier Rohre, die jeweils mit dem gleichen Gas gefüllt wurden, zeigt, daß über den gesamten Meßbereich von 0,4—10% ^{15}N hinweg die Ergebnisse praktisch gleich sind (Tab.4).

Tabelle 4. Reproduzierbarkeit der ^{15}N -Analyse mit Stufenfilter

Meßbereich % ^{15}N	relativer ^{15}N -Gehalt (theor. Wert = 100; je 4 Parallelbestimmungen)			Mittl. Fehler
	Rohr 1	Rohr 2	Rohr 3	
10	99,4	102,7	100,6	$\pm 0,97$
9	99,8	98,9	100,5	$\pm 0,47$
8	101,0	101,0	101,8	$\pm 0,27$
7	100,3	98,3	99,4	$\pm 0,58$
6	98,4	99,5	99,2	$\pm 0,33$
5	99,4	99,4	98,8	$\pm 0,19$
4	98,5	101,5	100,6	$\pm 0,89$
3	101,4	101,4	101,4	± 0
2	99,5	98,5	99,5	$\pm 0,33$
1	97,0	97,5	100,0	$\pm 0,66$
0,8	99,2	102,3	99,9	$\pm 0,94$
0,36	113,8	97,2	100,0	$\pm 5,1$

Die Konstanzhaltung der Entwicklungsbedingungen ist notwendige Voraussetzung für eine exakte photometrische Auswertung der Spektralaufnahmen. Beim Vergleich der Photoplatten aus verschiedenen Pakungen zeigten sich auch bei unterschiedlicher Belichtungszeit keine Unterschiede in den Meßergebnissen.

Anders ist es, wenn ungeeignete Entwickler benutzt werden. Während mit Metol-Hydrochinon, Rodinal und Final gleichwertige Ergebnisse erzielt wurden, ergab Atomal F um 7% zu niedrige Werte. Ähnlich verhält es sich bei übermäßiger Verlängerung der Entwicklungszeit der Photoplatten. So konnte bei vorschriftsmäßiger Entwicklungszeit und Verwendung von Metol-Hydrochinon sowie Rodinal als Entwickler keine Abweichung vom theoretischen Wert festgestellt werden. Dagegen hatte eine Verlängerung der Entwicklungszeit immer niedrigere Werte zur Folge. Aus diesen Befunden ist ersichtlich, daß bei Einhaltung der für die jeweilige Plattensorte gültigen Entwicklungsvorschriften die Meßergebnisse praktisch nicht beeinflußt werden.

Tabelle 5

Mit Stufenfilter ermittelte Emulsions- und Photometrierfehler
(je 4 Parallelmessungen)

ΔS	relativer Fehler in Prozent		
	Platte 1	Platte 2	Platte 3
0,45	0	0,69	1,42
0,46	1,42	2,12	1,06
1,20	0,28	0,78	0,55
1,30	0,35	0,96	0,87
1,65	0,20	0,65	0,15
1,80	0,42	0,62	0,55

Die Verwendung von Photoplatten sowie die Schwärzungsmessung mit dem Photometer bringt von Natur aus gewisse Unsicherheiten mit sich^{2,11}. Zur Abschätzung der Größenordnung des Fehlers wurde dieser auf mehreren Platten bei unterschiedlicher Schwärzungsdifferenz bestimmt (Tab. 5). Es zeigt sich, daß bei kleinem ΔS der Fehler zwischen 1 und 2% lag, bei größerem ΔS immer unter 1%. Im allgemeinen beträgt der relative Fehler etwa 0,5–1,5%.

Aus Gründen der Zeitersparnis wird man bestrebt sein, die Belichtungszeit auf einige Minuten oder Zehntelminuten zu beschränken. Bei kurz belichteten, also gering geschwärzten Platten finden sich oft zu niedrige ^{15}N -Werte. Der Grund ist darin zu sehen, daß die Schwärzungsmarken nicht mehr im geradlinigen Teil der Schwärzungskurve liegen (Abb. 4, S. 15). Durch die Auswertung von Stufe zu Stufe, also Unterteilung der Kurve in mehrere Abschnitte, macht sich aber deren Krümmung nur wenig bemerkbar. Eine P -Transformation würde dann die richtigen Werte wiedergeben (vgl. auch Tab. 1, S. 15).

Nachdem die Versuchsbedingungen dahingehend eingengt waren, daß kein wesentlicher Einfluß auf die Genauigkeit mehr zu erwarten war,

Genauigkeit

Nachdem die Versuchsbedingungen dahingehend eingengt waren, daß kein wesentlicher Einfluß auf die Genauigkeit mehr zu erwarten war,

Tabelle 6

Genauigkeit der ^{15}N -Analyse mit Stufenfilter

Methode			
Massenspektrometer		spektroskopisch mit Stufenfilter*	
^{15}N absolut	relativ	absolut %	relativ
0,36	100	$0,37 \pm 2,7$	102,7
0,811	100	$0,816 \pm 0,6$	100,6
1,02	100	$1,005 \pm 0,5$	98,5
2,01	100	$1,994 \pm 1,0$	99,2
2,96	100	$3,00 \pm 0,3$	101,4
3,33	100	$3,34 \pm 0,6$	100,3
4,81	100	$4,77 \pm 0,4$	99,2
5,93	100	$5,88 \pm 0,5$	99,2
6,96	100	$6,92 \pm 0,6$	99,4
7,90	100	$8,00 \pm 0,4$	101,3
9,10	100	$9,07 \pm 0,7$	99,7
10,3	100	$10,38 \pm 0,6$	100,8
		$\approx 100,2$	

* Je 12 Parallelbestimmungen.

wurden Kontrollmessungen massenspektrometrisch bestimmter Proben durchgeführt* (Tab. 6).

Die Vergleiche zeigen, daß die spektroskopisch mit Stufenfilter ermittelten ^{15}N -Konzentrationen über den untersuchten Bereich von 0,36—10 ^{0} % ^{15}N recht gut mit den massenspektrometrisch bestimmten Werten übereinstimmen. Da bei Serienbestimmungen die Anzahl der Wiederholungen meist geringer ist, erhöht sich demgemäß der relative Fehler. Im allgemeinen kann bei guter Einarbeitung mit einer Genauigkeit von $\pm 2^0$ %, bei wenig angereicherten Proben ($< 0,7^0$ % ^{15}N) mit $\pm 5^0$ % gerechnet werden.

Zusammenfassung

Die in der Literatur beschriebene spektroskopische ^{15}N -Bestimmung wird dahingehend variiert, daß zur Messung der Intensitätsverhältnisse der N_2 -Isotopenmolekel ein Stufenfilter verwendet wird. Die in ihrem Prinzip einfache und schnelle Methode erreicht eine Genauigkeit von $\pm 2^0$ %. Arbeitsverfahren sowie Einflüsse auf Reproduzierbarkeit und Genauigkeit werden beschrieben.

Literatur

¹ BROIDA, H. P., u. M. W. CHAPMAN: *Analyt. Chemistry* **30**, 2049 (1958); vgl. diese Z. **171**, 43 (1959). — ² DEHIO, H., J. EGGERT, M. HONERJÄGER-SOHN, H. HÖRMANN u. H. KAISER: *Spectrochim. Acta* **III**, 488 (1949). — ³ FAUST, H.: *Diss. Jena* 1959. — ⁴ HOCH, M., u. H. R. WEISSER: *Helv. chim. Acta* **33**, 2128 (1950). — ⁵ HONERJÄGER-SOHN, M., u. H. KAISER: *Spectrochim. Acta* **2**, 396 (1944). — ⁶ HÜRZELER, H.: *Diss. Zürich* 1954. — ⁷ HÜRZELER, H., u. H. U. HOSTETTLER: *Helv. chim. Acta* **38**, 1825 (1955). — ⁸ KAISER, H.: *Spectrochim. Acta* **III**, 159 (1948). — ⁹ KAISER, H.: *Spectrochim. Acta* **III**, 518 (1949). — ¹⁰ SCHELLER, H.: *Einführung in die angewandte spektrochemische Analyse*. VEB Verlag Technik Berlin 1953. — ¹¹ SEITH, W., u. K. RUTHARDT: *Chemische Spektralanalyse*. Springer-Verlag, Berlin 1944. — ¹² WEISSER, H. R.: *Diss. Zürich* 1953.

Dr. HANS FAUST, Jena, Philosophenweg 14

* Für die freundliche Durchführung der massenspektrometrischen Kontrollbestimmungen und die Bereitstellung der ^{15}N -angereicherten Stickstoffproben sei dem Institut für Physikalische Stofftrennung, Leipzig (Direktor: Dr. J. MÜHLENFORDT), bestens gedankt.

Public Health Labs., and National Research Centre, Cairo, Egypt, UAR

Omega Chrome Green BLL: A New Analytical Reagent

By

A. A. ABD EL RAHEEM, A. S. MOUSTAFA and ABDEL-AZIZ AMIN

With 5 Figures in the Text

(Received December 11, 1959)

The use of certain organic dyes as metal indicators is one of the most promising approaches to extend the utility of EDTA titrations. These dyes can also be used as colorimetric reagents for the microdetermination of certain cations.

Of such new indicators Omega Chrome Green BLL (Chrome Green BLL for short) is of particular interest as it has been found to be a suitable reagent for the determination and detection of copper, lead, thorium and vanadium either colorimetrically or volumetrically by EDTA titration using this dye as indicator.

Properties of Chrome Green BLL

It is a mordant dye (C. I. Mordant Green 29) produced by Sandoz, Bale. It occurs as a dark grey with a violet hue powder. It is soluble in water and methanol giving a violet coloured solution. Its solution in ethanol is violet blue and in acetone is blue violet. This dye shows acid base properties, thus at p_H values between 1 and 3, its aqueous solution is cadmium yellow and above p_H 4 is violet and between p_H 3 and p_H 4 the colour varies between cadmium yellow with violet tinge and violet with yellow tinge.

Chrome Green BLL Metal Complexes

In order to study the behaviour of this dye towards different cations preliminary experiments were carried out by mixing one ml portions of 0.03% aqueous dye solution to salt solutions at p_H 2–3. The p_H value of the solution mixture was adjusted by the use of dilute hydrochloric acid. The results obtained were as follows: Copper, lead, and thorium evoked a violet coloured complex which is liberated by adding EDTA. Vanadium evoked a violet coloured complex which is stable on the addition of EDTA. Beryllium, bismuth, lanthanum, yttrium and zirconium, evoked a violet precipitate which dissolves on the addition of EDTA solution, giving a cadmium yellow colour again. The EDTA required to liberate the dyestuff again is more than the stoichiometric amounts needed. Ferric and ceric ions destroy the colour of the dye.

The following cations caused no colour change: aluminium, antimony, arsenic, aluminium, cadmium, calcium, cobalt, iron(II), magnesium, manganese, mercury, nickel, silver, strontium, tin, tungsten and uranium.

The following anions caused no colour change: acetate, bromide, chlorate, chloride, cyanide, iodate, iodide, nitrate, nitrite, oxalate, phosphate, salicylate, sulphate, sulphite, tartarate, thiocyanate and thiosulphate.

Reagents and Apparatus

Indicator Solution. Dissolve 0.1 g of Omega Chrome Green BLL in 100 ml of bidistilled water.

0.01 M EDTA Solution. Dissolve 3.722 g of reagent grade disodium ethylenediaminetetraacetate dihydrate in water and dilute to one litre.

Buffer p_H 3.45. Mix 25 ml of 0.2 M sodium acetate solution and 475 ml of 0.2 M acetic acid.

Buffer p_H 3.3. Mix 50 ml of 0.2 M potassium hydrogen orthophthalate solution and 9.95 ml of 0.2 M hydrochloric acid and dilute to 200 ml with bidistilled water.

Metal Salt Solutions. Prepare 0.01 M solutions of the various cations from analytical grade reagents.

Other Reagents. Ascorbic acid, ethanol, methanol and 0.01 M nitric acid.

Spectrophotometer. A Coleman Model 14 Universal Spectrophotometer was used in all absorbance measurements. The cuvettes had 13.06 mm optical thickness.

Volumetric Flasks. A number of 25 ml volumetric flasks previously cleaned with chromic acid and finally washed with bidistilled water.

Pipettes and Burettes. An ultramicroburette having a capacity of 200 microlitres with 200 divisions was used for the transfer of metal salt solutions when making calibration absorbance curves. Grade A calibrated burette of 0.02 ml per division was used for the titrations. Calibrated pipettes were used for transfer of reagents.

p_H Meter. Radiometer, Copenhagen, Type PHM 22 B, was used for measuring the p_H of the various solutions.

Chelatometric Titration of Metals

Determination of Copper. To an aliquot portion of copper solution, add few drops of indicator solution, about 15 ml of bidistilled water, and about 3 ml of 0.01 M nitric acid. From a burette, add a measured excess of 0.01 M EDTA solution. Titrate the cadmium yellow solution with 0.01 M cupric sulphate solution until a violet colour appears. In order to produce the violet colour a volume of cupric sulphate corresponding to half a drop (0.02 ml) in excess of the theoretical amount must be added. As this amount can't be neglected in microtitrations 0.02 ml must be subtracted from the total amount of cupric sulphate solution delivered from the burette. This correction can be avoided by titrating with 0.01 M EDTA solution very slowly because of the sluggishness of the reaction until the yellow colour is restored again.

One ml of 0.01 M EDTA solution corresponds to 0.6357 mg copper.

Determination of Lead. To an aliquot portion of the lead salt solution containing not less than 10 mg Pb/ml, add a few drops of indicator solution, and 3 ml of 0.01 M nitric acid. Titrate to pure cadmium yellow end point.

One ml of 0.01 M EDTA solution is equivalent to 10.36 mg of lead.

Determination of Thorium. To an aliquot portion of thorium solution, add about 3 ml of buffer p_H 3.45, a few drops of indicator solution to obtain a clear violet colour, and about 2 ml of ethanol. Warm to about 60°C. Titrate to a distinct cadmium yellow end point.

One ml of 0.01 M EDTA solution is equivalent to 2.321 mg thorium.

Back Titration of Aluminium. TER HAAR and BAZEN⁷ have described a titration procedure for aluminium which is based on the reaction of disodium EDTA with aluminium at p_H 3.5–3.6. An excess EDTA is added and the excess back titrated with thorium in presence of Alizarin S. In this procedure Omega Chrome Green BLL is used as indicator instead of Alizarin S and aluminium solution is boiled with EDTA. — *Procedure.* To an aliquot portion of the acid solution of aluminium, add a known excess of 0.01 M EDTA and about 2 ml of sodium acetate-acetic acid buffer. Boil for about 10 minutes, cool in ice to 1°–3°C. Add a few drops of indicator solution, about 3 ml of ethanol and titrate excess EDTA with 0.01 M thorium solution. Aluminium is determined by difference.

One ml of 0.01 M EDTA solution corresponds to 0.2697 mg aluminium.

Table 1. *Titration of Cations using Chrome Green BLL as Indicator*

mg of Metal			mg of Metal		
present	found	difference	present	found	difference
A-Copper			B-Thorium		
0.381	0.388	0.007	1.512	1.487	0.025
0.470	0.483	0.013	2.513	2.513	0.000
0.483	0.502	0.019	2.786	2.786	0.000
0.617	0.636	0.019	2.606	2.582	0.024
0.655	0.648	0.007	3.094	3.141	0.047
0.795	0.795	0.000	4.420	4.420	0.000
0.935	0.954	0.019	6.212	6.188	0.024
2.053	2.053	0.000	7.119	7.119	0.000
C-Lead			D-Aluminium		
4.766	4.662	0.104	0.270	0.275	0.015
10.463	10.463	0.000	0.270	0.294	0.024
13.572	13.779	0.207	0.539	0.539	0.000
20.720	20.824	0.104	0.809	0.815	0.006
26.107	26.107	0.000	1.079	1.071	0.008
33.841	33.841	0.000	1.225	1.230	0.005
38.332	38.332	0.000	1.511	1.511	0.000
48.070	48.174	0.104	1.619	1.630	0.011

Results of chelatometric titrations of copper, thorium, lead and aluminium are shown in Table 1.

Spectral Absorbance of Chrome Green BLL and its Metal Complexes

An aqueous solution containing 1800 μg of the dye was transferred to a 25 ml volumetric flask, 3.5 ml of 0.01 M nitric acid were added and the solution was diluted to the mark with bidistilled water. The spectral absorbance was obtained at different wave-lengths (400 nm — 800 nm), at room temperature (Fig. 1).

Calibration Curve of the Dye. The absorbance of dye solution containing between 150 and 1500 μg buffered to p_H 3 using 0.01 M nitric acid was measured at the wave length 560 nm. The results obtained (Fig. 2)

indicate that the variation of concentration with extinction conforms satisfactorily with Beer's Law.

Effect of Time on Dye Solution. The absorbance of a solution containing 1800 μg of Chrome Green BLL was measured at the wave length 560 nm

at p_H 2.5. The results obtained indicate that the dye solution is stable for a period of time, not less than 24 hours as can be seen from Table 2.

Effect of Temperature on Dye Solutions. Absorbance measurements carried out with solutions containing 72 μg of the dye per ml in nitric acid medium (p_H 2.5) at temperatures varying between 25° and 70°C showed little influence of temperature on the colour of the dye (Table 3).

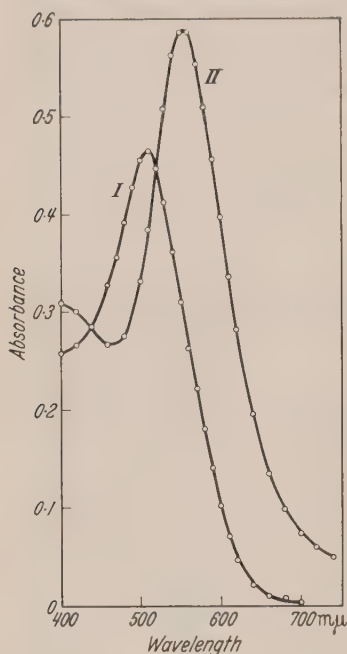


Fig.1

Fig.1. Spectral absorbance of Chrome Green BLL (curve I) and its copper complex (curve II) at different wave lengths

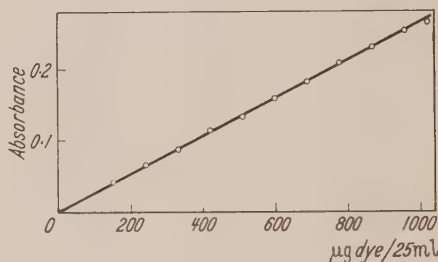


Fig.2

Fig.2. Calibration curve of Chrome Green BLL solution at p_H 3 at 560 nm

Effect of p_H on the Dye Solution. At p_H 2.5 the maximum absorbance of the cadmium yellow solution is at the wave-length 510 nm (Fig.1)

Table 2

Time hours	0.5	1	1.5	2	3	4	5	25
Transm.	57	57	57	57	57.5	57.5	58	58
O. D.	0.2441	0.2441	0.2441	0.2441	0.2407	0.2407	0.2366	0.2366

Table 3

Temp °C	25°	30°	35°	40°	45°	50°	60°	70°
Transm.	36.0	36.0	36.0	35.5	35.5	35.0	34	33.5
O. D.	0.444	0.444	0.444	0.450	0.450	0.450	0.469	0.475

and at p_H 10 the maximum absorbance of the violet solution is at the wave-length 560 nm.

Selection of the Suitable Wave length. With the aid of Coleman Spectrophotometer, it was found that at p_H 2—2.5 in nitric acid medium, solutions of the dye copper complex have a maximum absorbance at the wave length 550—560 nm (Fig. 1).

Spectrophotometric Determination of Metals

1. Copper

Preliminary Experiments. The violet colour of Chrome Green BLL-copper compound was developed in a series of nitric acid solutions following the sequence of addition of copper + nitric acid + dye solution + water up to 25 ml in volumetric flasks. Conclusions were drawn that the best colour is developed in the presence of 3.5 ml of 0.01 N nitric acid per 25 ml.

Effect of Time on Copper-Dye Compound. The absorbancy of a solution containing 1800 μg of dye + 25.43 μg of copper + 3.5 ml 0.01 N nitric acid diluted to 25 ml in a measuring flask was measured at various intervals of time. The values in Table 4 were recorded. It shows that the colour development requires very little period of time to be developed and further that it is stable for a considerable period of time.

Table 4

Time hours	0.25	0.5	1	2.5	3	4	5	25
Transm.	38.0	38.0	38.0	38.25	38.0	38.0	38.0	38.75
O. D.	0.420	0.420	0.420	0.417	0.420	0.420	0.420	0.412

Effect of Temperature. By measuring the absorbance of a solution containing 25.43 μg of copper/25 ml at different temperatures between 25° and 70°C, it was found that between 25° and 35°C there is no difference in absorbance. By increasing the temperature up to 70°C, a slight increase in absorbance occurs (Table 5).

Table 5

Temp. °C	25°	30°	35°	40°	45°	50°	60°	70°
Transm.	27.0	27.0	27.0	26.5	26.0	25.5	24.5	23.0
O. D.	0.569	0.569	0.569	0.577	0.584	0.594	0.611	0.638

Calibration Curve. A calibration curve for the determination of copper was constructed in the following manner:

Various volumes of copper chloride solution containing from 6.4 to 25 μg copper were delivered from an ultramicroburette into 25 ml measuring flasks. To each flask 3 ml of Chrome Green BLL solution (1800 μg) + 3.5 ml of 0.01 N nitric acid were added. The solution mixture was diluted to the mark with bidistilled water. The absorbance of each solution was measured at the wave length 560 nm using bidistilled water as a blank. The difference between the absorbance of the dye solution and that of the dye copper mixture was plotted against the amount of copper taken.

The calibration curve thus obtained is a straight line passing through the zero point (Fig.3). This curve was used in all copper determinations in this work.

Effect of Foreign Ions on Copper Determination. In order to test the effect of foreign ions on the absorbancy and determination of copper containing solutions, various amounts of standard copper solution were mixed with 3 ml of the dye solution ($1800\text{ }\mu\text{g}$) + 3.5 ml 0.01 N nitric acid + varying amounts of the foreign metal to be tested. The solution mixture was diluted exactly to 25 ml and well mixed. The absorbancy was measured at the wave-length 560 nm. Copper was determined from the calibration curve. In testing for the effect of manganese and iron, ascorbic acid was added to prevent the oxidation of Mn^{II} by air and to reduce ferric iron to the ferrous state.

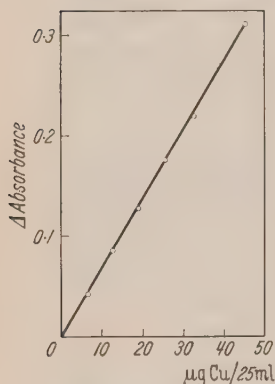


Fig.3. Calibration curve for copper determination

Representative results are compiled in Table 6. These results reveal that the presence of aluminium, cadmium, calcium, cobalt, ferrous, magnesium, manganese, and strontium do not interfere in the determination of copper even when the foreign ion is ten times as much as copper. Uranyl ions interfere only when present in higher concentrations than that of copper and in this case, higher results are obtained. In testing the influence of foreign anions, the absorbance of a coloured solution containing $32\text{ }\mu\text{g}$ of copper, $1800\text{ }\mu\text{g}$ of dye, 3.5 ml of 0.01 N nitric acid in 25 ml was measured. The same ingredients was also taken + foreign anion to be tested. The results obtained indicate that bromide, iodide, iodate, nitrate, salicylate, sulphate and tartarate do not interfere in the determination of copper, while acetate, chloride, sulphite, and thiocyanate interfere in the determination.

2. Vanadium

Preliminary Experiments. The violet colour of Chrome Green BLL-vanadium complex was developed at pH 3.3 in the presence and absence of ascorbic acid. Conclusions were drawn that the best colour is developed in the presence of ascorbic acid. It was not possible to use this dye as indicator for the EDTA direct titration of vanadium. This is due to the fact that the dye can no longer be liberated from the dye-vanadium complex by the addition of EDTA.

Spectral Absorbance of Vanadium-Dye complexes. The spectral absorbance of the dye and its vanadium complex was studied in the presence and absence of ascorbic acid, using water as a reference. The absorbance of the following solution mixtures was determined at various wave lengths (400–800 nm).

1. $1800\text{ }\mu\text{g}$ of dye in 25 ml at pH 3.3 in presence of ascorbic acid;
2. $1800\text{ }\mu\text{g}$ of dye + excess vanadium at pH 3.3 in presence of ascorbic acid. The mixture is diluted to 25 ml;

3. 1800 μg of dye + excess vanadium at pH 3.3 in absence of ascorbic acid. The whole is diluted to 25 ml.

The results obtained are represented graphically in Fig.4. It shows that the maximum absorbance of the dye in presence of ascorbic acid is at the wave length 500–520 nm as compared with 510 nm in absence of

Table 6. *Effect of Foreign Cations on the Colorimetric Determination of Copper*

Foreign ion added μg	μg Copper per 25 ml			Foreign ion added μg	μg Copper per 25 ml		
	present	found	error		present	found	error
Ca				Mg			
8	6.40	6.40	0.00	5	19.07	19.0	0.07
20	19.07	19.0	0.07	12	19.07	19.07	0.00
40	19.07	19.07	0.00	24	19.07	19.0	0.07
80	25.43	25.00	0.43	80	19.07	18.25	0.82
300	25.43	26.00	0.57	160	31.79	31.79	0.00
Cd				Al			
11.0	6.40	6.40	0.00	10	6.40	6.40	0.00
22.0	19.07	19.07	0.00	27	19.07	19.00	0.07
44	19.07	19.0	0.07	54	31.79	31.79	0.00
134	19.07	19.0	0.07	108	31.79	32.5	0.71
320	31.79	31.79	0.00	300	25.43	25.0	0.43
U				Co			
6	19.07	19.07	0.00	11.8	19.07	19.07	0.00
12	19.07	19.0	0.07	23.6	19.07	19.0	0.07
18	19.07	19.50	0.43	47.2	19.07	19.0	0.07
24	19.07	20.5	1.43	141.6	19.07	19.0	0.07
30	19.07	21.5	2.43	424.8	19.07	19.5	0.43
Sr				Ni			
26.4	19.07	19.07	0.00	11.8	19.07	19.07	0.00
52.8	19.07	19.0	0.07	23.6	19.07	19.07	0.07
105.6	19.07	19.5	0.43	70.8	19.07	19.25	0.18
211.2	31.79	32.5	0.71	141.6	19.07	19.5	0.43
422.4	25.43	25.0	0.43	283.6	19.07	19.25	0.18
Fe				Mn			
5.6	6.4	6.4	0.00	5.5	6.4	6.4	0.00
11.2	6.4	6.5	0.10	16.5	19.07	19.07	0.00
56.0	19.07	19.0	0.07	33.0	19.07	19.5	0.43
112	19.07	19.5	0.43	44.0	19.07	19.0	0.07
224	19.07	19.25	0.18	110	19.07	19.25	0.18

ascorbic acid, while the maximum absorbance of vanadium-dye complex is at the wave length 590 nm. It also indicates that the addition of ascorbic acid helps in having higher optical density readings.

Calibration Curve for the Determination of Vanadium. A calibration curve for the determination of vanadium was constructed as follows:

Various volumes of vanadic chloride solution containing between 5.5 and 38.5 μg of vanadium were delivered from calibrated pipettes into 25 ml measuring flasks. To each flask 3 ml of dye solution (1800 μg), 3 ml of buffer (pH 3.3), one ml of 2% ascorbic acid solution were added. The solution mixtures were diluted to 25 ml with bidistilled water, shaken well and the absorbance of each solution was measured at the wave-length 590 nm using a solution containing all ingredients except vanadium

as a blank. The absorbance readings of the vanadium-dye solutions were plotted versus the amount of vanadium taken.

The calibration curve Fig.5 is a straight line intersecting the zero point. This curve is used in all vanadium determinations.

Effect of Time on Vanadium-Dye Complex. The absorbance

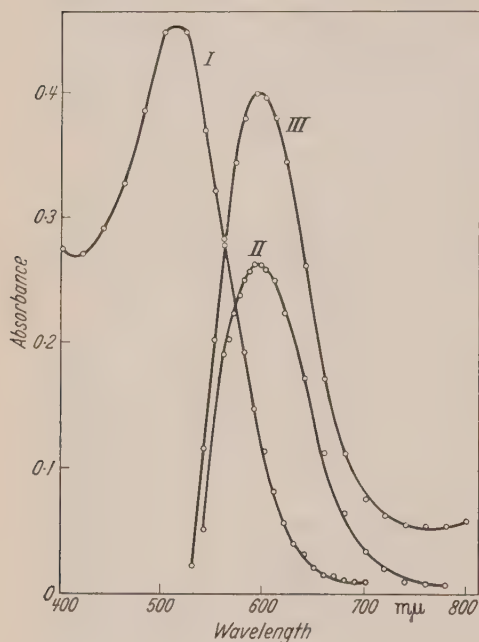


Fig. 4

Fig.4. Curve I. Absorbance curve of 1800 μg Chrome Green BLL at pH 3.3. Curve II. Absorbance curve of 1800 μg dye in 25 ml at pH 3.3 and excess vanadium in absence of ascorbic acid. Curve III.

The same as curve II but in presence of ascorbic acid

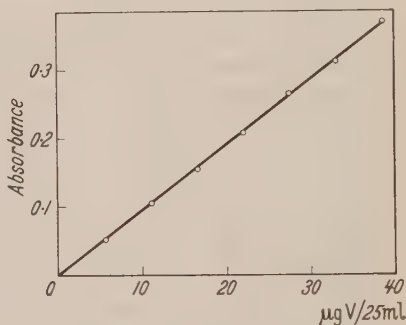


Fig. 5

Fig.5. Calibration curve for Vanadium determination

of solutions containing 1800 μg of dye, 33 μg of vanadium, 3 ml of buffer and one ml of 2% ascorbic acid in 25 ml was measured at various intervals of time. The results obtained are given in Table 7.

Table 7

Time hours	0.25	0.5	0.75	1	2	3	4	5	25
Transm.	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0	38.0	38.0	48.25
O. D.	0.432	0.432	0.432	0.432	0.432	0.432	0.420	0.420	0.317

This shows that the violet colour is stable for a period not less than 4 hours and after this period its intensity decreases.

Effect of Temperature on Vanadium-Dye Complex. Absorbance measurements can be made between 20° and 50°C without appreciable deviation.

Effect of Foreign Ions on the Determination of Vanadium. The effect of foreign ions on the colorimetric determination of vanadium was studied in the same way as in the case of copper, using the conditions described for construction of the calibration curve. The results obtained are given in Table 8. They indicate that aluminium, cadmium, calcium, cobalt,

Table 8. *Effect of Foreign Cations on the Colorimetric Determination of Vanadium*

Foreign ion added μg	μg Vanadium per 25 ml			Foreign ion added μg	μg Vanadium per 25 ml		
	present	found	error		present	found	error
Ca				Mg			
4.0	5.5	5.5	0.00	5	16.5	16.5	0.00
8.0	11.0	11.2	0.20	12	16.5	16.5	0.00
12.0	11.0	11.0	0.00	20	5.50	5.60	0.10
20.0	11.0	11.2	0.20	80	11.0	11.0	0.00
100.0	11.0	10.9	0.10	160	11.0	11.2	0.20
Cd				Al			
11.2	11.0	11.0	0.00	2.7	11.0	11.0	0.20
22.0	11.0	11.2	0.20	10.8	11.0	11.0	0.00
33.0	11.0	10.9	0.10	16.2	11.0	11.0	0.00
99.0	33.0	33.0	0.00	54.0	11.0	11.2	0.20
165	33.0	33.4	0.40	108.0	11.0	10.9	0.10
U				Co			
12	11.0	11.0	0.00	5.9	11.0	11.0	0.00
23.8	11.0	10.8	0.20	29.5	11.0	10.8	0.20
36.0	11.0	11.7	0.70	118	11.0	11.2	0.20
72.0	11.0	11.6	0.60	236	33.0	33.4	0.40
144	11.0	12.0	1.00	236	33.0	33.1	0.10
Ni				Sr			
5.9	11.0	11.2	0.2	8.8	11.0	11.00	0.00
29.5	11.0	11.0	0.00	44.0	11.0	16.9	0.10
118	33.0	33.0	0.00	220	10.8	10.8	0.00
236	38.5	38.2	0.3	440	33.0	33.1	0.1
236	38.5	38.8	0.3	880	33.0	33.00	0.00
Fe				Pb			
5.6	11.0	10.8	0.20	5.5	5.5	5.5	0.00
11.2	11.0	10.9	0.10	16.5	11.0	11.2	0.20
56	11.0	11.2	0.20	33.0	11.0	10.9	0.10
112	11.0	10.6	0.40	165	11.0	10.8	0.20
224	11.0	10.1	0.90	330	11.0	11.2	0.20

magnesium, manganese, nickel and strontium do not interfere with the determination. Uranium and iron interfere by causing lower and higher results respectively. Lead interferes only when its amount exceeds two folds the amount of vanadium. Antimony, beryllium, bismuth, chromium, lanthanum, molybdenum, and yttrium interfere because of the precipitate or violet colour formed when these cations are present.

As regards anions, it was found that acetate, carbonate, bromide, chloride, cyanide, nitrate, oxalate, sulphate, sulphite, tartarate and thiocyanate, do not interfere with the determination. Iodate is the only ion examined which interferes.

Results and Remarks

The results obtained given in Table 1 indicate that satisfactory analytical data are obtained when using this indicator for the direct EDTA titration of copper, thorium and lead. The standard deviation and probable errors of determination of these metals are $11\ \mu\text{g}$ and $7\ \mu\text{g}$ for copper; $26\ \mu\text{g}$ and $17\ \mu\text{g}$ for thorium; and $14\ \mu\text{g}$ and $9\ \mu\text{g}$ for lead. Owing to the fact that the indicator is not sensitive towards aluminium, use was made of standard thorium solution for the back titration of an added excess of standard EDTA to the aluminium solution at $\text{pH } 3.5$. The end points of titration in this case is somewhat difficult to determine, but good results are obtained after some experience. The standard deviation and probable error are $14\ \mu\text{g}$ and $9\ \mu\text{g}$ respectively.

This dye was also investigated to develop a rapid method for the micro-determination of copper using it as a colorimetric reagent. The method described has the advantage of determining copper in traces and in the presence of calcium, cadmium, cobalt, magnesium, manganese, and strontium when they are present in about ten folds the amount of copper. The interference due to ferric iron can be avoided by the addition of few crystals of ascorbic acid to reduce iron to the ferrous state. This reagent has the advantage over dithio-oxamide² reagent in being unaffected by the presence of iron. It also has the advantage over cupron³ in the fact that direct absorbance reading is carried and no need for gravimetric determination.

In general this method might be compared with some of the most important methods which use neocuproine¹, or sodium diethyl-dithiocarbamate^{4,5}.

Chrome Green BLL was also used as reagent for the colorimetric determination of vanadium. The method developed has the advantage in comparison with other methods, namely the quantitative determination of $0.02\ \text{ppm}$, and the elimination of many of the interfering elements, especially iron, without separation, and just only by reduction of iron to the ferrous state by addition of ascorbic acid. It also has the advantage that no extraction of the coloured compound is necessary^{6,8}. In the present method aluminium, calcium, cadmium, magnesium, uranium, nickel and strontium do not interfere in the determination whereas lead, iron and cobalt interfere only when they are present in high concentrations.

Summary

Omega Chrome Green BLL was used as a metal indicator for the direct complexometric titration of copper, lead, thorium and for the back titration of aluminium using thorium as a back titrant. It was also used as a colorimetric reagent for the microdetermination of copper and vanadium. A large number of anions and cations do not interfere in such a determination even if they are present in 10 folds the amount of copper or vanadium. Interference due to ferric iron is simply eliminated by the addition of few crystals of ascorbic acid to reduce it to the ferrous state.

References

- ¹ BRECKENRIDGE, J. G., R. W. J. LEWIS and L. A. QUICK: *Canad. J. Res., Sect. B* **17**, 258 (1939). — ² The British Drug Houses Ltd.: *The B. D. H. Book of Organic Reagents*, p. 63 (1958). — ³ DUNLEAVY, R. A., S. E. WIBERLEY and J. H. HARLEY: *Analyt. Chemistry* **22**, 170 (1950); cf. *Z. analyt. Chem.* **134**, 66 (1951/52). — ⁴ HAGUE, J. L., E. D. BROWN and H. A. BRIGHT: *J. Res. nat. Bur. Standards* **47**, 380 (1951). — ⁵ LIVINGSTONE, J. K., and N. D. LAWSON: *Analyt. Chemistry* **25**, 1917 (1953); cf. *Z. analyt. Chem.* **144**, 63 (1955). — ⁶ SHOME, S. C.: *Analyt. Chemistry* **23**, 1186 (1951); cf. *Z. analyt. Chem.* **137**, 286 (1952/53). — ⁷ TER HAAR, K., and J. BAZEN: *Anal. chim. Acta (Amsterdam)* **10**, 23 (1954); cf. *Z. analyt. Chem.* **142**, 457 (1954). — ⁸ WISE, W. M., and W. W. BRANDT: *Analyt. Chemistry* **27**, 1392 (1955); cf. *Z. analyt. Chem.* **152**, 359 (1956).

Dr. A. A. ABD EL RAHEEM, 39, Falaki Street, Flat 24, Cairo, Egypt, UAR

Chemistry Department, Lucknow University, Lucknow (India)

Analytical Aspects of some Organic Acids

Part VI*

Direct Complexometric Titration of Iron(III) with Disodium Salt of Ethylenediaminetetra-acetic Acid (EDTA) and Indirect EDTA Titration of Zirconium and Thorium Using o- and p-Cresotic Acids as Indicators

By

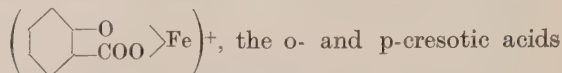
C. S. PANDE and T. S. SRIVASTAVA

(Received December 12, 1959)

Recently salicylic and sulphosalicylic acids^{5,6} have been used as metal indicators for the direct complexometric titration of iron(III) with EDTA. The use of o- and p-cresotic acids as metal indicators, which permits the rapid and accurate titration of iron(III) with EDTA is the subject matter of the present communication.

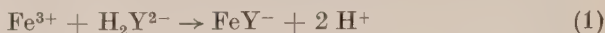
* Part V: See *Z. analyt. Chem.* **173**, 195 (1960).

o- and p-cresotic acids are methyl substituted derivatives of salicylic acid and their reactive groups are similar to that of the parent compound. As salicylic acid forms with iron(III) a complex ion in high acid concentration, having the well established formula¹:



also most probably form analogous compounds with iron(III).

The reactions involved in the EDTA titration are⁷:



where Y and In represent the EDTA—and indicator—radical respectively. When a solution of iron(III) is titrated with EDTA in presence of p-cresotic acid as indicator, after the bulk of iron(III) has reacted with EDTA (i.e. molar ratio, 1 : 1) as in reaction (1), the highly coloured Fe^{III} -o-cresotic acid or p-cresotic acid complex is destroyed, marking the end point of titration. The end point is very sharp and the colour change is from blue-violet to light yellow or colourless. Microgram quantities of iron(III) are easily determined and the results obtained are satisfactory. Further more, the iron complex with EDTA being very stable, moderate quantities of numerous other ions eg., Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, UO_2^{2+} and Mn^{II} do not interfere and their separation prior to titration need not be carried out. The indirect EDTA titrations of zirconium and thorium with o- and p-cresotic acids have also been carried out.

Experimental

Reagents and Chemicals

Ferric Chloride Solution. A stock solution of iron(III) was prepared by dissolving requisite amount of ferric chloride, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (E. Merck's G.R.) in double distilled water. The iron content was determined by complexometric titration using salicylic acid as metal indicator⁵.

Disodium Salt of Ethylenediaminetetra-acetic Acid Solution. A stock solution of EDTA (0.1 or 0.05 M) was prepared by dissolving requisite amount of disodium salt of ethylenediaminetetra-acetic acid, dihydrate (E. Merck's A. R.) in a litre of double distilled water and was standardised by primary standard calcium carbonate⁴ using murexide indicator.

Buffer Solutions (pH 2.2 to 3.4—Glycine—HCl and pH 1.99, 3.6 to 4.6—Acetate)^{2,3}. For the preparation of above buffer solutions, stock solutions of 0.2 M glycine, 0.2 M and 1 M hydrochloric acid, 0.2 M and 1 M sodium acetate and 0.2 M acetic acid were prepared by dissolving requisite amounts of these substances in double distilled water.

Metal Solutions. Solutions of all other metallic salts used for interference study were prepared by dissolving A.R. quality nitrates, chlorides or sulphates in double distilled water, as the case may be, and the metal contents were estimated by the standard methods.

Indicator. Solid o-cresotic acid (B.D.H./L.R.) or p-cresotic acid (L.R.) was used throughout the experimental work.

Procedure

A solution containing about 3 to 78 mg of iron(III) as chloride was taken in a 250 ml conical flask. The p_H of the solution was adjusted to 3.6 (for o-cresotic acid) or 3.8 (for p-cresotic acid) by adding requisite amount of acetate buffer, and double distilled water to make the solution to about 100 ml. 0.1 g of solid o- or p-cresotic acid was added, and the solution was titrated with a standard solution of EDTA (0.1 M) from a burette until the last tinge of violet colour disappeared. The end point was very sharp and no blank was required for comparison.

Iron(III) was calculated as $g \text{ of iron} = 0.05585 \text{ VM}$, where V = volume of EDTA solution and M is its molarity.

The results of estimation of varying amounts of iron(III) are given in Table 1.

Table 1. *Titration of Iron(III) with EDTA*

Indicator: o-cresotic acid

Indicator: p-cresotic acid

Temperature of titrating solutions 37°C

Temperature of the titrating solution 31°C

Fe taken g	Theo- retical EDTA ml	Actual EDTA ml	Difference ml	Fe taken g	Theo- retical EDTA ml	Actual EDTA ml	Difference ml
0.0754	13.50	13.50	± 0.00	0.0781	13.98	13.95	$- 0.03$
0.0628	11.24	11.25	$+ 0.01$	0.0651	11.66	11.65	$- 0.01$
0.0502	8.99	9.05	$+ 0.06$	0.0521	9.33	9.30	$- 0.03$
0.0377	6.75	6.75	± 0.00	0.0390	6.98	7.00	$+ 0.02$
0.0314	5.62	5.65	$+ 0.03$	0.0325	5.82	5.80	$- 0.02$
0.0251	4.49	4.50	$+ 0.01$	0.0260	4.65	4.65	± 0.00
0.0189	3.38	3.35	$- 0.03$	0.0195	3.49	3.45	$- 0.04$
0.0126	2.26	2.25	$- 0.01$	0.0130	2.30	2.30	± 0.00
0.0063	1.13	1.15	$+ 0.02$	0.0065	1.16	1.15	$- 0.01$
0.0032	0.57	0.55	$- 0.02$	0.0033	0.59	0.55	$- 0.04$

Effect of Hydrogen Ion Concentration

The effective range of hydrogen ion concentration was determined by varying p_H of the titrating solutions. Using o-cresotic acid as indicator the observed end points were satisfactory in the p_H range 1.99 to 4.2, but the end points were not sharp above p_H 4.2. Using p-cresotic acid as indicator the end points observed were satisfactory in the p_H range 1.42 to 4.4, but the results were erroneous above p_H 4.4. The readings obtained in the effective p_H range are almost constant.

Effect of Temperature

The effect of temperature on the titrating solutions was studied by carrying out titrations at different temperatures. It was observed that on heating iron(III) solution upto 55°C (o-cresotic acid) or 60°C (p-cresotic acid) there was no change in the end point, but above that temperatures iron(III)-cresotic acid complexes decomposed and the end point

was not detected satisfactorily. Some results at different temperatures are shown in Table 2.

Table 2. *Effect of Temperature on the Titrimetric Determination of Iron(III)*
Indicator: o-cresotic acid

Iron(III) taken = 0.0628 g; total volume of solution = 100 ml; p_H 3.6							
Temperature °C	35	37	40	45	50	55	60
0.1 M EDTA used, ml	11.25	11.25	11.25	11.25	11.25	11.25	11.20

Indicator: p-cresotic acid

Iron(III) taken = 0.0651 g; total volume of solution = 100 ml; p_H 3.8									
Temperature °C	30	35	40	45	50	55	60	65	70
0.1 M EDTA used, ml	11.65	11.65	11.65	11.65	11.65	11.65	11.65	11.60	11.45

Concentration of the Indicator

0.1 g and 0.05 g of solid o- or p-cresotic acid were found to yield excellent results in macro- and micro-titrations respectively and this amounts were added throughout the experimental work.

Effect of Foreign Cations

The complexometric titration of iron(III) in the presence of a large number of foreign cations, was carried out using o-cresotic acid or p-cresotic acid as indicator. It was observed that no interference was detected with Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, UO_2^{II} , and Mn^{II} . But cations such as Cu^{II} , Zn^{II} , Pb^{II} , Fe^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , ZrO^{II} , Al^{III} , Cr^{III} , Ti^{IV} , Ce^{IV} and Th^{IV} interfered in the estimation of Fe^{III} .

Indirect EDTA Titration of Zirconium and Thorium

Solutions containing varying quantities of zirconium and thorium were taken in a 250 ml conical flask. A standard EDTA (0.1 M) solution was added in slight

Table 3. *Indirect EDTA Titrations of Zirconium and Thorium*

Temperature of the titrating solutions = 31° C; p_H of the final solution = 4.0 (Zr) or 3.6 (Th)

Taken ml	EDTA (0.1M) added ml	Theoretical FeCl ₃ (0.1 M) required, ml	Actual FeCl ₃ (0.1 M) required ml	
			o-cresotic acid, used	p-cresotic acid, used
Zirconium (0.1 M)				
0.5	3	2.50	2.50	2.50
0.5	4	3.50	3.50	3.50
1.0	6	5.00	5.05	5.10
Thorium (0.1 M)				
0.5	3	2.5	2.50	2.50
1.0	3	2.0	2.00	2.00
1.5	3	1.5	1.05	1.05
2.0	5	3.0	3.05	3.05

excess. The p_H of the solution was adjusted to 6.0 by adding dilute ammonia solution and boiling the solution gently for about one to two minutes. The solution was then cooled to 31° C and the p_H of the final solution was adjusted to 4.0 or 3.6 by adding a requisite amount of acetate buffer and to make it to about 100 ml. Excess EDTA was back titrated with standard Fe^{III} solution (0.1 M) using 0.1 g solid o- or p-cresotic acid as indicator. The end point noticed was sharp but the blank readings were required and subtracted from the observed readings.

Some typical results of indirect EDTA titrations of zirconium and thorium using o- and p-cresotic acids are given in Table 3.

Microtitration of Iron(III)

In order to carry out microtitration, definite volumes of solution containing 0.16 to 2.60 mg of iron(III) were taken in a 50 ml conical flask. The p_H of the final solution was adjusted at 3.6 by adding 11.60 ml of acetic acid and 0.90 ml of sodium acetate solution, and a requisite amount of double distilled water was

Table 4. *Microtitration of Iron(III) with EDTA*

Fe taken	Theoretical EDTA	Actual EDTA	Fe taken	Theoretical EDTA	Actual EDTA
mg	ml	ml	mg	ml	ml
2.603	0.932	0.925	0.976	0.350	0.345
2.277	0.815	0.815	0.651	0.233	0.230
1.952	0.699	0.695	0.325	0.118	0.115
1.627	0.583	0.580	0.163	0.058	0.055
1.301	0.464	0.465			

added to make the solution to about 25 ml. 0.05 g of solid o- or p-cresotic acid was added and the solution was titrated by adding 0.05 M solution of EDTA from a microburette with constant shaking until the violet colour disappeared. The end point observe is very sharp. The titrimetric method is rapid and accurate. Some results of micro-analysis are given in Table 4.

Discussion

o- and p-cresotic acids had been found to be good metal indicators for the direct complexometric titration of iron(III) with EDTA. The colour change at the end point is from blue-violet to light yellow or colourless (when the concentration of iron(III) is low]. The end point can be more easily and accurately detected visually than by using salicylic and sulphosalicylic acids as indicators. In some respects p-cresotic acid is superior to o-cresotic acid due to its greater solubility in water, sharp change in end points and more resistance towards low p_H . But more the interference of foreign ions is more or less same in both o- and p-cresotic acids. The p_H range for direct complexometric titration of iron(III) is from 1.99 to 4.2 (o-cresotic acid) and 1.42 to 4.4 (p-cresotic acid). Macro- and micro-gram quantities of iron(III) may easily be estimated. o- and p-cresotic acids as metal indicators have been used for the indirect EDTA titrations of zirconium and thorium.

Summary

A direct complexometric titration of iron(III) with EDTA using o- and p-cresotic acids indicators is given. The colour change at the end point is from blue-violet to light yellow or colourless [at low concentrations of iron(III)]. The optimum range of p_H and temperature for carrying out the titrations is 1.99 to 4.2 and 35° to 55°C and 1.42 to 4.4 and 30° to 60°C, respectively. Iron(III) may easily and accurately be estimated in macro- and micro-gram quantities with the help of these metal indicators. Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, UO_2 and Mn are without any interference in the estimation. Back titration procedures for determination of zirconium and thorium with iron(III) and o- and p-cresotic acids are carried out.

References

- ¹ BABKO, A. K.: J. Gen. Chem. (USSR) **15**, 745 (1945). — ² BRITTON, H. T. S.: Hydrogen Ions, Vol. I., p. 301. 3nd. Edit., Chapman Hall Ltd. London 1942. —
- ³ COLOWICK, S. P., and N. O. KAPLAN: Methods in Enzymology, Vol. I., p. 139 to 140, Academic Press Inc., Publishers, New York 1955. — ⁴ GOETZ, C. A., T. C. LOMIS and H. DIEHL: Analyt. Chemistry **22**, 798 (1950); cf. Z. analyt. Chem. **132**, 442 (1951). — ⁵ SCHWARZENBACH, G.: Complexometric Titrations, p. 77. Methuen and Co. Ltd., London 1957. — ⁶ SCHWARZENBACH, G., and H. FLASCHKA: Komplexone, p. 25, Firma Siegfried AG., Switzerland, 1953. — ⁷ WELCHER, F. J.: The Analytical Uses of Ethylenediaminetetraacetic Acid, pp. 3, 32, D. Van Nostrand Company, Inc., New York 1958.

Dr. C. S. PANDE, Chemistry Department, Lucknow University, Lucknow (India)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Literatur. A. I. M. KEULEMANS, *Gaschromatographie*. Übersetzt und bearbeitet von E. CREMER. XVI, 208 Seiten mit 103 Abbildungen und 26 Tabellen. Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. 1959. Preis Halbleinen 24,— DM.

Schon ein Jahr nach Erscheinen der englischen Originalausgabe: „Gaschromatography“ (unter Mitarbeit von C. G. VERVER) liegt nun die deutsche Übersetzung vor. Das Buch enthält den Erfahrungsschatz praktischer und theoretischer Arbeiten aus Laboratorien in Holland, England und den USA. In klarer Form werden sowohl die allgemeine Theorie der chromatographischen Trennungsmethoden als auch die analytischen Anwendungen behandelt. In einem Kapitel über die Apparaturen für die Gas-Flüssigkeits-Chromatographie wird die praktische Durchführung in allen Einzelheiten besprochen. Damit ist das Buch nicht nur für den Studenten oder Forscher, sondern auch für den Betriebschemiker, der darin die praktischen Methoden nachschlagen kann, geeignet. Die deutsche Übersetzung enthält einen neuen Anhang II über die Gas-Adsorptionsschicht-Chromatographie, der von E. CREMER verfaßt worden ist.

MARGOT ZIMMERMANN

G. KORTÜM, *Lehrbuch der Elektrochemie*. 2. völlig neu bearbeitete Auflage. XIX, 564 Seiten mit 151 Abbildungen und 69 Tabellen. Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. 1957. Preis Ganzleinen 35,80 DM.

Die schnelle Entwicklung auf dem Gebiete der Elektrochemie seit dem Erscheinen der 1. Auflage 1948 haben es notwendig gemacht, das Lehrbuch der Elektrochemie völlig neu zu bearbeiten. Die Kapiteileinteilung ist teilweise geändert, die Stofffolge jedoch beibehalten worden. Die ersten beiden Kapitel „Definitionen und Grundgesetze“ sowie „Thermodynamische Grundlagen“ sind neu geschrieben. Dabei sind die Ableitungen zum Teil abgekürzt worden, was für den Lernenden nicht unbedingt ein Vorteil ist. Eine wesentliche Erleichterung für den Leser sind der gut lesbare Druck und die übersichtliche Form der Gleichungen. Das Kapitel „Elektrochemie der Gase“ wurde gestrichen, dafür ist ein neues Kapitel über die „Anwendungen elektrochemischer Prozesse“ angefügt, worin die Grundlagen auch der neueren elektroanalytischen Methoden behandelt werden. Alle übrigen Kapitel sind stark erweitert. Wertvoll für den interessierten Leser ist auch die Aufnahme von zahlreichen Zitaten von Originalarbeiten in den Text. Die Literaturhinweise auf zusammenfassende Darstellungen der Einzelgebiete am Ende eines jeden Kapitels wurden um einige neuere Zitate bereichert. Das Buch ist besonders für Fortgeschrittene zu empfehlen.

MARGOT ZIMMERMANN

F. OEHME, *Dielektrische Meßmethoden zur quantitativen Analyse und für chemische Strukturbestimmungen* (Nr. 70 der Monographien zu „Angewandte Chemie“ und „Chemie-Ingenieur-Technik“). VI, 134 Seiten mit 78 Abbildungen und 16 Tabellen. Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. 1958. Gr. 8°. Preis kartoniert 15,80 DM.

In dieser Monographie empfiehlt der Verf. die zunehmende Verwendung von Messungen der Dielektrizitätskonstanten in der analytischen Chemie, so zur Reinheitskontrolle von Nichtelektroden, zur Analyse von Zwei- und Mehrstoffs systemen und besonders für Wasserbestimmungen. Nach einer einleitenden Betrachtung über die Bedeutung dielektrischer Messungen für den Chemiker werden im 2. Kapitel „Die Messung von Dielektrizitätskonstanten und dielektrischen Verlusten“ die Grundlagen und die Methoden der Meßtechnik geschildert. Ein eigener Abschnitt ist der ausführlichen Beschreibung handelsüblicher Geräte gewidmet. Die praktischen Anwendungen von dielektrischen Messungen werden in einem 3. Kapitel behandelt. Das Buch enthält die praktischen Erfahrungen, die vom Verf. in vieljährigem Studium dieses Gebietes gemacht worden sind. Die Fachliteratur ist mit 287 Literaturzitaten bis 1956 berücksichtigt. Es wäre zu wünschen, daß durch diese erfahrene Darstellung der dielektrischen Meßmethoden ihrer Anwendung in der analytischen Chemie der Weg geebnet werde.

MARGOT ZIMMERMANN

K. CRUSE und R. HUBER, *Hochfrequenztitration*. Die chemische Analyse mit Hochfrequenz ohne galvanischen Kontakt zwischen Lösung und Elektrode (Nr. 69 der Monographien zu „Angewandte Chemie“ und „Chemie-Ingenieur-Technik“). XII, 198 Seiten mit 152 Abbildungen. Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. 1957. Preis kart. 22,— DM.

Diese Monographie gibt eine besonders für den Chemiker gedachte Darstellung der Hochfrequenztitration als Analysenmethode. Die Theorie und das Prinzip werden ausführlich behandelt, womit der breitesten Verwendung dieser Methode unter Ausnutzung all ihrer Möglichkeiten sehr gedient ist. Das Buch gliedert sich in folgende Kapitel: 1. Die Theorie der Hochfrequenztitration, 2. Bedeutung der Theorie für die chemische Analyse, 3. Meß- und Gerätetechnik. Das Eindringen in die grundlegenden physikalischen Zusammenhänge wird dem Chemiker durch anschauliche graphische Darstellungen, durch Kurven und Ersatzschaltbilder wesentlich erleichtert. Die einschlägige Literatur wird in 175 Literaturzitaten berücksichtigt.

MARGOT ZIMMERMANN

Meßkreisänderungen an einem Baird-Flammenphotometer. R. C. MACDUFFEE¹ hat durch kleine Umänderungen, die in Schalt diagrammen wiedergegeben sind, bei einem Baird-Flammenphotometer die Einwirkung der Empfindlichkeitseinstellung auf die Nullpunktseinstellung beseitigt, wodurch die Einjustierung des Meßkreises wesentlich vereinfacht wird. Außerdem hat der Verf. eine Empfindlichkeitsumschaltung vorgesehen, so daß Kalium und Natrium, die in Blutserum in verschiedener Größenordnung enthalten sind, in ein und derselben Verdünnung analysiert werden können.

¹ Clin. Chemistry 5, 492—495 (1959). William Pepper Lab. Clin. Med., Hosp. Univ. Philadelphia, Pa. (USA).
F. ROSENDAHL

Den Einfluß der Raman-Spektren der Lösungsmittel auf die Fluoreszenzspektren gelöster Substanzen wie sie in empfindlichen Meßapparaturen gemessen werden, hat C. A. PARKER¹ untersucht. Insbesondere die Raman-Linien der CH- und OH-Valenzschwingungen im Gebiet oberhalb 3000 cm⁻¹ überlagern sich den Fluoreszenzspektren, die bei spektraler Zerlegung des Sekundärlichtes beobachtet werden. Das Intensitätsverhältnis hängt von der Intensität der Fluoreszenzstrahlung ab. 0,01 µg Chininsulfat je Milliliter in 0,1 n Schwefelsäure weist etwa ein Intensitätsverhältnis von 1:10 (Raman-Linie: Fluoreszenz) auf. Bei Benutzung ungenügender spektraler Spaltbreiten werden die Raman-Linien stark verbreitert, so daß sie unter Umständen nicht mehr vom Kontinuum zu unterscheiden sind und zu einer Fehlinterpretation führen können. Auch in der Filterfluorimetrie führt bei Ausnutzung hoher apparativer Empfindlichkeiten die gemeinsame Bestimmung von Fluoreszenz- und Raman-Streuung zu Fehlmessungen, insbesondere beim Vergleich mit Standardproben in anderen Lösungsmitteln. Raman-Linien wurden beobachtet in Wasser bei Anregung mit 365 nm bei 416 nm und mit 405 nm bei 469 nm.

¹ Analyst 84, 446—453 (1959). Admiralty Materials Lab., Holton Heath, Poole, Dorset (England).
H. SPECKER

Eine Arbeitsvorschrift zur Reinigung von Dioxan und Isooctan für UV-spektroskopische Messungen gibt D. D. TUNNICLIFF¹ an. Zur Darstellung von optisch reinem Dioxan erhitzt man eine vorgegebene Menge Dioxan am Rückflußkühler und läßt in der Siedehitze durch einen Seitentubus vorsichtig ohne Siedeunterbrechung alkalische Permanganatlösung zufließen (40 g NaOH + 60 g KMnO₄ im Liter); man gibt etwa die Hälfte des Volumens der vorgegebenen Menge Dioxan hinzu. Dann wird noch 15 min gekocht und nach dem Abkühlen filtriert (oder dekantiert). Das Filtrat wird anschließend mit Natronlauge gesättigt und die Dioxanphase über etwas fester Natronlauge destilliert. Der Vorlauf wird verworfen und das Destillat zur Vermeidung von Peroxydbildung in dunklen Flaschen aufbewahrt. — Die Reinstdarstellung von Isooctan beruht auf der Reaktion von Distickstofftetroxyd mit Olefinen. Man fügt unter Eiskühlung 2 g flüssiges Tetroxyd zu etwa 4,5 l vorgereinigtem Isooctan, läßt die Mischung 30 min reagieren und gibt sie anschließend über eine Säule, die oben mit ungefähr 60 g Ascarit und im unteren Teil mit 500 g Silicagel gefüllt ist. Das Effluat ist optisch rein und in 0,1 cm Küvetten bis 190 nm durchlässig. Die Arbeit enthält weiterhin mathematische Abteilungen zur Durchlässigkeitsprüfung optisch reiner Lösungsmittel.

¹ Talanta (London) 2, 341—347 (1959). Shell Development Co., Emeryville, Calif. (USA).
H. SPECKER

Die Herstellung von Chromatogramplatten für die Dünnschichtchromatographie beschreibt H. HÄUSSER¹. Die Glasplatten werden in einfacher Weise manuell mit der Schicht versehen. Besondere Geräte für das Auftragen werden dadurch überflüssig. — *Arbeitsweise.* Auf 2 mm dicken Glasplatten (8×14 cm) zieht man mit einem Glasschneider die Startlinie 1,5 cm von der unteren Schmal-

seite und eine Begrenzungslinie 2,5 cm von der oberen Kante entfernt. Dadurch ist eine Laufstrecke von 10 cm festgelegt. Auf diese Glasplatte wägt man 1 g Kieselgel „G“ (Merck) und formt eine Mulde, in die 3 g dest. Wasser eingewogen werden. Dann nimmt man die Platte in die Hand und mischt mit einem etwa 2 cm breiten Spachtelmesser das Pulver mit dem Wasser schnell zu einem Brei, schiebt alles auf das Ende mit der Begrenzungslinie, hält die Platte schräg und läßt die Masse unter Anhalten des Spachtelmessers über die ganze Platte laufen. Nach Vibrieren oder Schütteln zum Ausgleich der Schicht stellt man die Platte in einem Trockengestell 30 min in einen Trockenschrank von 130° C. Die Platten werden im Exsiccator aufbewahrt. Die Platten, die Schlierenbildung zeigen, müssen aussortiert werden. Chromatographiert wird in 1 l-Weckgläsern. 50 ml des Laufmittels gibt man auf den Boden des Glases. In etwa 45 min sind die 10 cm durchlaufen. Der Durchmesser der aufgetragenen Flecken soll nicht mehr als 0,8 cm betragen. Bis zu 4 Substanzen können nebeneinander aufgetragen werden. Bisweilen kann eine schärfere Trennung durch Formänderung der Kieselgelschicht zu einem bzw. zwei Keilen erreicht werden. Es werden Striche von der Mitte der unteren Kante bis zu den Enden der Begrenzungslinie oder (bei zwei Keilen) von $\frac{1}{3}$ und $\frac{2}{3}$ der unteren Kante zur Mitte und zu beiden Enden der Begrenzungslinie gezogen und die Kieselgelmasse außerhalb der Linien weggewischt. — Diese Art der Dünnschichtchromatographie wurde zur Untersuchung von Farbstoffen in Fahrbenzinen herangezogen. Mit Farbstofftestgemischen wurden einwandfreie Trennungen erhalten. Bei einem Gemisch aus *Buttergelb*, *Sudanrot G* und *Indophenol* in Benzol (je 4 μ g) wurden auf einer Platte in einfacher Keilform mit Benzol (crystallisabile p. a.) als Laufmittel in etwa 45 min folgende R_f -Werte erhalten: Buttergelb 0,58; Sudanrot G 0,30; Indophenol 0,11.

¹ Mitt.-Bl. Ges. Dtsch. Chem. Lebensmittelchem. gerichtl. Chem. **13**, 194—196 (1959). Chem. Staatsinst. Hamburg.

MARGOT ZIMMERMANN

Ein transistor-bestückter, elektronischer Tropfenzähler zum Betrieb an chromatographischen Kolonnen und Austauschersäulen wird von G. GEERINCK und J. HOSTE¹ beschrieben. Das kompakt gebaute Gerät ist in seiner Funktion weitgehend unabhängig von der Tropfgeschwindigkeit. Die Zählimpulse werden durch die Unterbrechung des Lichtweges zwischen einer Lichtquelle und einer Photodiode durch den fallenden Tropfen ausgelöst. Die Impulslänge (100 msec) begrenzt die Zählgeschwindigkeit. Das Gerät kann auch zur Steuerung eines Probenwechslers benutzt oder in Verbindung mit einem Durchfluß-Zählrohr zur Registrierung der Trennung radioaktiver Substanzen benutzt werden. Wegen der Einzelheiten der Schaltung sei auf das Original verwiesen.

¹ Talanta (London) **2**, 319—321 (1959). Univ. Ghent (Belgien).

H. HARTKAMP

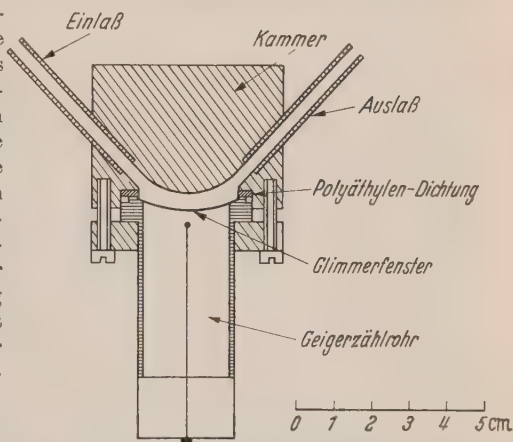


Abb. 1. Vorrichtung zur Messung radioaktiver Eluate von Chromatographiesäulen nach DOBBS

Eine einfache Meßeinrichtung mit Zählrohr zur kontinuierlichen Messung der Strahlung radioaktiv indizierter Eluate von Chromatographiesäulen beschreibt H. E. DOBBS¹. Die Einzelheiten gehen aus Abb. 1 hervor. Das Glimmerfenster des

Geiger-Müller-Zählrohres besitzt ein Flächengewicht von 1,5 mg/cm². Eluate, die nur 0,0025 μ C ¹⁴C/ml enthalten, lassen sich nach Angaben des Verf. noch gut nachweisen.

¹ J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 572—574 (1959). A.E.R.E., Harwell (England).

KLAUS BRODERSEN

Zur Trennung von Ionen mit sehr ähnlichen Eigenschaften mittels Verdrängung von Ionenaustauschern hat B. TRÉMILLON¹ umfangreiche Untersuchungen und theoretische Berechnungen zur Ausbreitung der Isochronen (Verdrängungskurven) und zur Höhe der theoretischen Böden angestellt. Es wird auch der Einfluß der Komplexbildung auf die Lage der Gleichgewichte untersucht. Eine sehr komplizierte Vorrichtung zum Arbeiten mit den Austauschern, die im Gegenstrom bewegt werden, wird (unzulänglich) beschrieben (Zeichnungen im Original). Die Versuche beziehen sich auf die *Trennung von Nickel und Kobalt* und von *Nickel und Kupfer* durch Verdrängung mit Calcium, wobei auf eigentlich analytische Anwendungen nicht eingegangen wird.

¹ Ann. Chim. (Paris) [13] **4**, 1055—1113 (1959). — Siehe auch B. TRÉMILLON: Bull. Soc. chim. France **1958**, 502, 508; vgl. diese Z. **165**, 122 (1959).

R. KLEMENT

Die Trennung von Metallen durch Anionenaustausch in salzsaurer Lösung kann durch einen Zusatz von Alkohol sehr verbessert werden. D. H. WILKINS und G. E. SMITH^{1a} benutzen hierzu Äthanol, J. S. FRITZ und D. J. PIETRZYK^{1b} verwenden Isopropanol. Die Verteilungskoeffizienten für die meisten Metalle sind höher, und dadurch werden die Trennungen z. B. von *Kupfer* und *Mangan(II)* verbessert. Andere Trennungen, die in wäßrig-salzsaurer Lösung unmöglich sind, können im alkoholischen Medium ausgeführt werden. Die Verf. kündigen ausführliche Mitteilungen an.

¹ Talanta (London) **2**, 392 (1959); ^a Schenectady, N. Y.; ^b Ames, Iowa (USA).

R. KLEMENT

Papierchromatographie. Relativ große Mengen (0,5 ml) verdünnter Substanzmengen lassen sich rasch und in begrenzten Flecken mit Hilfe einer von D. VAN DER SIJDE und J. DE FLINES¹ beschriebenen Anordnung auf Papierchromatogramme bringen. Das wesentliche Element dieser Anordnung ist eine aus 2 koaxialen Rohren bestehende Warmluftführung. Das obere Ende des äußeren Rohres (lichte Weite 22 mm) liegt der Unterseite des Papieres fest an; das innere Rohr (lichte Weite 10 mm) endet 1,5 mm unterhalb des Papieres, das auf einer durchbohrten Tischplatte gehalten wird; auf diese Deckplatte ist eine Führungshülse montiert, in welcher die Pipette mit der Probenlösung konzentrisch zu dem unter dem Tisch angebrachten Warmluft-Trockner geführt wird. Die zur Trocknung dienende Luft passiert zunächst ein Rotameter, wird dann in einem Kupferrohr elektrisch aufgeheizt, umströmt ein Thermometer und tritt dann seitlich in das unten verschlossene äußere Rohr des Trockners ein, fließt gegen das Papier und durch das innere Rohr wieder ab. Zur Vermeidung von Turbulenz sind die lichten Räume in beiden Rohren durch vertikale Lamellen in je 4 Räume unterteilt. — Mit einem 110° C heißen Luftstrom von 60 l/min konnten die Verf. 0,5 ml einer *Steroidlösung* in 4-Methylpentanon-2 innerhalb von 2 min in Form eines Fleckens von 1 cm Ø aufbringen.

¹ J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 436—437 (1959). Royal Netherlands Ferment. Ind. Ltd., Delft (Niederlande).

H. HARTKAMP

Bei der quantitativen Auswertung von Papierchromatogrammen lassen sich, wie G. KORTÜM und J. VOGEL¹ in Modelluntersuchungen an Malachitgrün zeigen, im allgemeinen die Bedingungen für die Anwendung der Kubelka-Munk-Funktion

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2 \cdot R_{\infty}} = \frac{k}{s} = \text{prop. } C$$

nicht herstellen (C ist die Substanzmenge/Fleck, R_{∞} das relative, auf das Reflexionsvermögen eines Standards $R_{\infty \text{ Standard}} = 1$ bezogene Reflexionsvermögen der Probe, k der durch das Lambert-Beersche Gesetz definierte Absorptionskoeffizient. Diese Funktion gilt unter folgenden Voraussetzungen. 1. Der Streukoeffizient ist unabhängig von der Wellenlänge, 2. die einfallende Strahlung ist diffus, 3. die Probe ist undurchlässig (unendliche Schichtdicke), 4. die absorbierende Substanz ist in der Probe homogen verteilt. — Forderung 1 ist für kleine Spektralbereiche annähernd erfüllt (zum UV steigt R_{∞} von Filtrierpapier stark an); 2. läßt sich mit Hilfe einer Ulbrichtschen Kugel erreichen; 3. ist durch Unterlegen mehrerer Lagen von weißem Papier unter Probe und Standard anzunähern. Demgegenüber ist die Voraussetzung 4 bei Papierchromatogrammen nicht zu erfüllen. Daher resultieren gekrümmte, von der Kubelka-Munk-Geraden zu kleineren Werten abweichende Eichkurven, deren Krümmung mit steigender Absorption zunimmt. An diesem Befund ändert sich grundsätzlich nichts, wenn man an Stelle der maximalen Werte von $f(R_{\infty})$ die integralen Werte über die ganze Absorptionsbande mißt. Die gekrümmten Eichkurven sind aber gut reproduzierbar und für quantitative Bestimmungen geeignet. Erst bei wesentlich kleineren Konzentrationen ($10-50 \cdot 10^{-7}$ g Malachitgrün/Fleck) ist die lineare Beziehung $f(R_{\infty}) = \text{const. } C$ innerhalb der Meßgenauigkeit ($1-2\%$) gültig. Die Meßwerte hängen nicht von der Verteilung der Substanz im Flecken ab, werden aber mit abnehmender Fleckengröße etwas niedriger. Die Messungen sind nur dann reproduzierbar, wenn der Feuchtigkeitsgehalt der Papiere stets gleich bleibt. Konstanter Feuchtigkeitsgehalt läßt sich durch mehrstündiges Aufbewahren in Gefäßen mit definiertem Wasserdampfdruck, z. B. über Calciumchlorid, einstellen.

¹ Angew. Chem. **71**, 451—455 (1959). Inst. physikal. Chem., Univ. Tübingen.

H. HARTKAMP

Vergleichschromatogramme beim papierchromatographischen Arbeiten mit der Rundfiltertechnik lassen sich nach H. SULSER¹ sehr einfach herstellen, indem man in das Filterpapier einen in der Mitte beginnenden, radialen Schlitz von etwa 2 mm Breite und 5—6 cm Länge schneidet und die zu vergleichenden Substanzen beiderseits des Schlitzes auf die Startlinie bringt. Die resultierenden Chromatogramme entstehen unter identischen Bedingungen und liegen nahe beieinander ohne sich vermischen zu können. Der Verf. demonstriert das Verfahren mit vergleichenden Untersuchungen über die in Frauenmilch und Kuhmilch vorhandenen Gehalte an ungesättigten und gesättigten Fettsäuren und Sterinen.

¹ Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **50**, 287—291 (1959). Lab. Eidgen. Gesundheitsamt, Bern (Schweiz).

H. HARTKAMP

Papierelektrophorese. In einer systematischen Untersuchung haben F. FRANĚK und J. MASTNER¹ als Beitrag zur Methodik der elutionslosen Auswertung von Elektrophorogrammen bei der Papierelektrophorese die Streulichtintensitäten an trockenem und an mit Benzylalkohol transparent gemachtem, mit Amaranth (Geigy) gefärbtem Papier (Whatman Nr. 1) bei senkrechter Beleuchtung in Abhängigkeit vom Beobachtungswinkel untersucht und versucht, die Gesetzmäßigkeiten mathematisch wiederzugeben und theoretisch mit Hilfe des Prinzips einer mehrfachen Lichtreflexion im Papier zu interpretieren. Analytisch besonders interessant

ist, daß die am transparent gemachten Papier gemessene Farbstoffextinktion (Logarithmus des Verhältnisses der Intensität des von reinem und von gefärbtem Papier durchgelassenen Lichts) nach diesen Untersuchungen im Winkelbereich $0-60^\circ$ der tatsächlichen Farbstoffkonzentration sehr annähernd proportional ist. Die Erkenntnisse aus diesen Messungen sollen Grundlage zur Angabe eines Gerätes zur Auswertung von Chromatogrammen und Elektropherogrammen werden.

¹ Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 2646—2655 (1955). Techn. Hochsch. Prag (ČSR). K. CRUSE

Zur quantitativen Auswertung von Elektrophorese-Diagrammen haben S. M. IDU und N. B. ČUCU¹ das Verfahren von R. WALLNER und R. ULKE² durch Einführung einer Ordinaten-schablone vereinfacht, mit deren Hilfe die Abszissen- und Ordinatenwerte der Diagramme zur Berechnung der Flächen der zugehörigen Gaußschen Kurven einfach abgelesen werden können. Die Verf. entwickelten außerdem auch eine algebraische Methode zur Auswertung von Elektrophorese-Diagrammen mit den üblichen 5 Fraktionen des *Serums*, die auch dann anwendbar ist, wenn Gipfelpunkte von der Gauss-Kurve einer benachbarten Fraktion überlagert werden („Ultrainterferenz“) oder wenn eine Fraktion keinen Gipfelpunkt zeigt („okkulte Fraktion“). Die Methode wird am Beispiel eingehend erläutert. Sie liefert eine Summe der Fraktionen, die mit der Gesamtfläche des Pherogramms besser übereinstimmt als die Summe der planimetrierten Fraktionen.

¹ Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **314**, 284—288 (1959). Coltzea-Spital, Bukarest (Rumänien). — ² Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **290**, 81 (1952). K. CRUSE

D. ALBERS¹ hat in einer kurzen Mitteilung die *Bedeutung einer Stromstabilisierung bei der Papierelektrophorese* hervorgehoben, wodurch nicht allein die Entwicklung Joulescher Wärme begrenzt wird, sondern auch höhere Stromstärken, also auch kürzere Versuchslaufzeiten verwendbar werden. Verwendet wird zur Stabilisierung eine in Serie geschaltete Pentode mit stark positiver Gittervorspannung und Regelung der Stromstärke durch Kompensation mittels der Spannung am Kathodenwiderstand. Stromstärken von 1—3 mA können so auf 2% konstant gehalten werden.

¹ Ärztl. Lab. **5**, 190—191 (1959).

K. CRUSE

Polarographie. C. P. TYLER und J. H. KARCHMER¹ haben zur *polarographischen Bestimmung von in Wasser gelöstem Sauerstoff* die in Abb. 1 angegebene Anordnung gewählt, mit der die Analyse an Ort und Stelle ausgeführt werden kann. Kennzeichnend für diese Anordnung ist die Verwendung einer horizontal liegenden Quecksilbertropfelektrode (*J*) mit sehr rascher Tropfenfolge ($t = 0.2-0.33$ sec; 9 mg/sec), so daß hohe Diffusionsströme fließen (10—20 μ A), die direkt am Mikroamperometer abgelesen werden und deren Ablesung auch bei Erschütterungen der Apparatur nicht gefährdet ist. Die Vorrichtung ist an einen Salzgehalt des Wassers zwischen 0,001 und 0,05 m gebunden. Bei niedrigeren Gehalten erfolgt Zugabe von 2 ml (je 100 ml Wasserprobe) einer Lösung, die durch Auflösen von 5 g Gelatine in 75 ml heißem Wasser hergestellt wird und die nach Abkühlen und Zugabe von 2 g Phenol und 0,3 g NaCl auf 100 ml aufgefüllt worden ist. Die Meßwerte werden um den Grundstrom korrigiert, der nach Zugabe von Natriumsulfit ermittelt wird, und auf Eichwerte bezogen². Abgelesen wird stets der Diffusionsstrom bei $-1,6$ V gegen die Bodenelektrode. In 12 Messungen wird für den Sauerstoffgehalt von 7,5 ppm eine Standardabweichung von 0,046 ppm festgestellt. Eingehend wird die zweckmäßige Wahl der Capillare erörtert.

In einer eingehenden Untersuchung hat J. H. KARCHMER³ über das Verhalten der schnell tropfenden Quecksilberelektrode bei der Analyse gelösten Sauerstoffs berichtet. Verglichen werden die Diffusionsströme in mit Luft gesätt. 0,01 n KCl-Lösung bei $-1,5$ V an der Tropfelektrode, deren Capillare erst vertikal, dann horizontal angebracht ist und bei der schließlich (in horizontaler Lage) das Capillarende angekratzt ist. Untersucht wird außerdem die Abhängigkeit des Diffusionsstromes vom Quecksilberdruck (20–90 cm) in ruhender und gerührter Lösung, von der Tropfzeit (3,7–0,026 sec) und vom Quecksilberfluß (1,58–10,5 mg/sec). Die Abhängigkeiten werden in Gleichungen wiedergegeben, mit deren Hilfe eine passende Auswahl von Capillaren (Länge, Durchmesser, Hg-Druck für bestimmte Tropfzeit) möglich ist. Gegenüber der Horizontalelektrode ist die Tropfzeit an der Vertikalelektrode in der Regel 0,285mal, bei angekratzttem Capillarende sogar 0,0263mal kleiner. Bei sehr geringen Tropfzeiten ($< 0,2$ sec) ist die Ilkovič-Gleichung nicht mehr erfüllt. Einzelheiten dieser umfassenden Untersuchungen müssen dem Original entnommen werden.

Schließlich hat J. H. KARCHMER⁴ auch eingehender das Verhalten einer schnell tropfenden Quecksilberelektrode ($t = 0,28$ sec, $m = 7,16$ mg/sec bei $-1,5$ V) bei der Sauerstoffbestimmung in Lösungen untersucht, die mehr als 0,05 n an Salz enthalten und bei denen anomale Ströme auftreten. Die Anomalie steht in Zusammenhang mit einem Maximum 2. Art (hier genannt „water current“), das sich mit Abnahme der Tropfzeit zunehmend bemerkbar macht. Die Anomalie kann durch hohen Gelatinezusatz (0,1% für 1 n KCl-Lösung) ohne Beeinflussung des Diffusionsstroms behoben werden.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 499–502 (1959). Humble Oil Refining Co., Baytown, Tex. (USA). — ² Amer. Publ. Health Assoc.: Standard Methods for the Examination of Water, Sewage and Industrial Wastes, 10. Edit., S. 254 (1955), New York; oder besser noch: SEAMAN, W., u. W. ALLEN: Sewage ind. Wastes **22**, 912 (1950). — ³ Analyt. Chemistry **31**, 502–508 (1959). — ⁴ Analyt. Chemistry **31**, 509–513 (1959). K. CRUSE

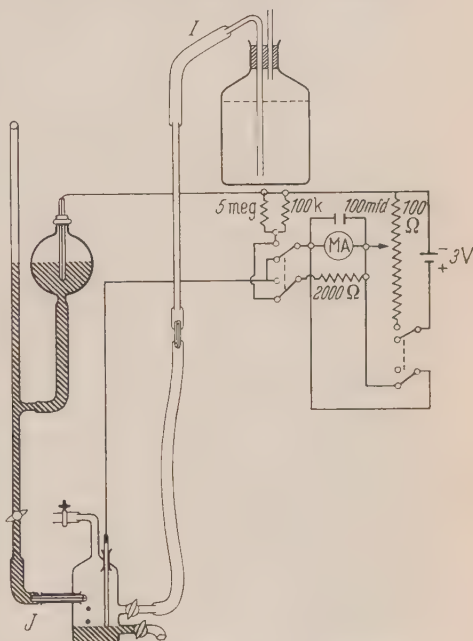


Abb. 1. Tragbare Apparatur zur polarographischen Bestimmung von Sauerstoff im Wasser nach TYLER u. KARCHMER

P. KABASAKALIAN und J. MCGLOTTEN¹ haben das polarographische Verhalten von 10 jodierten Röntgenkontrastmitteln an der Quecksilbertropfelektrode (1,681 mg/sec bei 45,3 cm Hg-Säule in 0,1 n KCl-Lösung) in gepufferten Lösungen (pH 1,3–10,5) in 50%igem Äthylalkohol nach früher angegebener Vorschrift² untersucht. Gesehen wird die pH-Abhängigkeit des Halbstufenpotentials und des Diffusionsstroms, sowie der Temperaturkoeffizient des Diffusionsstroms (2% je Grad) und die Abhängigkeit des Polarogrammes von der Konzentration (10^{-4} bis $5 \cdot 10^{-3}$ m) für

4 Verbindungen bei günstigen pH -Werten. Die Ergebnisse werden im Zusammenhang mit der Struktur der Verbindungen diskutiert. Da gute Stufen und zum Teil günstige Unterschiede der Halbstufenpotentiale resultieren, wird die Polarographie zur Prüfung auf Reinheit und Gehalt empfohlen.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 513—516 (1959). Schering Corp., Bloomfield, N. J. (USA). — ² J. Amer. chem. Soc. **78**, 5032 (1956). K. CRUSE

Zur Analyse von Spaltproduktmischungen hat E. L. GEIGER¹ Verfahren entwickelt, bei denen annähernd quantitative Rückgewinnung erreicht wird, wodurch eine gravimetrische Ausbeutebestimmung wegfällt. Zur allgemeinen *Laborüberwachung auf Radioaktivität* von Spaltprodukten werden *Luftfilter*, *Boden-, Sediment-, Pflanzen- und Wasserproben* mit 3,0 n Salzsäure-0,1 n Fluorwasserstoffsäure gelöst oder unlösliche Proben damit quantitativ ausgelaugt. Die interessierenden Spaltprodukte der 2 Monate gealterten Proben sind die Radioisotope von Ruthenium, Strontium, Yttrium, den Lanthaniden, Caesium, Zirkonium und Niob. Ihre Rückgewinnung liegt über 97% und die einzelnen Dekontaminationsfaktoren sind größer als 1000. Aus der umfangreichen Arbeitsvorschrift seien die wesentlichen Punkte angedeutet: Ruthenium wird als Sulfid aus der 2 n Salzsäure-0,8 n Fluorwasserstoffsäurelösung mit Thioacetamid gefällt. Das Filtrat wird mehrmals mit Säuren eingedampft, um radioaktives Jod zu vertreiben, die Seltenen Erden und das Strontium werden an Cer(III)-fluorid mitgefällt. Der Niederschlag wird in einer Salpetersäure-Borsäuremischung gelöst, man setzt Strontiumträger zu, fällt das Strontium mit rauchender Salpetersäure als Nitrat und reinigt als Oxalat. Die Lanthaniden (einschließlich Yttrium) werden durch Fluoridfällung mit Zirkonium-Rückhalteträger und 2facher Hydroxydfällung mit Strontium-Rückhalteträger abgetrennt. Zirkonium und Niob werden aus 0,1 n Schwefelsäure-0,3 n Fluorwasserstoffsäurelösung an Dowex-2-Anionenaustauscher adsorbiert und nach Eluieren mit 6 n Salzsäure-0,5 n Fluorwasserstoffsäure gemeinsam bestimmt. (Ihre Trennung ist an Dowex-2-Anionenaustauscher mit Salzsäure-Fluorwasserstoffsäure möglich.) Caesium wird schließlich als Phosphorwolframat gefällt. Hohe Dekontaminationsfaktoren werden auch für radioaktives Jod, Kobalt, Eisen, Chrom und Zink erreicht.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 806—809 (1959). E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Aiken, S. C. (USA). H. HAUG

Über neue Möglichkeiten der Anwendung von Quecksilber(II)-acetat als Reagens in der Titrimetrie nichtwäßriger Lösungen berichten K. K. KUNDU und M. N. DAS¹. — *Titration von kationischen Seifen*. Langkettige quaternäre Halogenide (*Lauryl- oder Cetyl-trimethylammoniumbromid*, *Laurylpyridiniumchlorid*, *Lauryl- oder Cetyl-butyldimethylammoniumbromid*, *Cetyldimethyläthylammoniumbromid*) können in Glykollösung in Gegenwart von zugesetztem Quecksilber(II)-acetat mit Perchlorsäurelösung in 2-Propanol oder Butanol scharf titriert werden. Glykol hat gegenüber dem sonst verwendeten Eisessig die Vorteile, daß sich die Seifen darin leicht lösen und daß kleine Mengen Wasser die Titration nicht stören. Die Titration wird am besten potentiometrisch unter Verwendung einer Glaselektrode und der gesätt. Kalomelektrode mit einem pH -Meter ausgeführt. Für visuelle Titrationen kann Bromphenolblau als Indicator verwendet werden, Thymolblau und Diphenylcarbohydrazid sind ungeeignet. (Diphenylcarbohydrazid ist dagegen ein sehr guter Indicator zur Titration von freier Salzsäure mit Quecksilber-[II]-acetat oder umgekehrt.) — *Titration von binären Mischungen von Quecksilber-(II)-acetat und einem anderen Acetat*. Zur Analyse eines Gemisches von Natriumacetat und Quecksilber(II)-acetat löst man die Probe in Äthylenglykol-2-Propanol (1:1) oder Propylenglykol-Chloroform (1:1) und titriert potentiometrisch mit

Perchlorsäure in 2-Propanol. Der Verbrauch bis zum Inflexionspunkt entspricht der Menge Natriumacetat. Man setzt nun eine Lösung von Natriumchlorid in Äthylenglykol zu, wobei HgCl_2 und Natriumacetat gebildet werden. Der bei der Weiter-titration erhaltene neue Inflexionspunkt entspricht dem ursprünglich vorhandenen Quecksilber(II)-acetat. Für Gemische von Quecksilber(II)-acetat mit dem Acetat eines zweiwertigen Metalles, z. B. Zink-, Cadmium- oder Bleiacetat eignet sich das Verfahren nicht. Dazu wird im Original eine besondere Arbeitsweise beschrieben. — *Titration von binären Gemischen von Salzsäure mit einer anderen starken einbasischen Säure (Perchlorsäure, Salpetersäure, p-Toluolsulfonsäure)*. — A. Man löst das Säuregemisch in Glykol und titriert mit einer Standardlösung von Natriumacetat in Glykol-2-Propanol, wobei man die Gesamtsäuremenge erhält. Die neutralisierte Lösung wird mit Quecksilber(II)-acetat versetzt, und das jetzt gebildete Natriumacetat (das dem Natriumchlorid äquivalent ist) mit Perchlorsäure titriert. — B. Besonders wenn die Menge an HClO_4 oder HNO_3 sehr gering ist gegenüber der HCl -Menge, gibt man zu der glykolischen Lösung eine bekannte Quecksilber(II)-acetatmenge [0,05 m Lösung in Äthylenglykol-Butanol (1:1)] und titriert mit 0,01 n Natriumacetatlösung in Äthylenglykol-2-Propanol (1:3), wobei man direkt die Perchlorsäure- oder Salpetersäure-Menge erhält. Am Endpunkt titriert man mit Salzsäure den Acetatüberschuß zurück und kann daraus die Menge an ursprünglich vorhandener Salzsäure berechnen. Bei beiden Methoden stören neutrale Halogenide; Perchlorat, Nitrat und Sulfat stören dagegen nicht. — *Bestimmung von Mercaptanen*. Mercaptane geben mit Quecksilber(II)-acetat bei nichtwäßriger Titration ein Dimercaptid oder ein Acetoxymercurimercaptid. Man setzt die Probe mit einer bekannten Menge Quecksilber(II)-acetat in Methanol um und titriert das überschüssige Acetat mit HCl -Standard in Butanol zurück unter Verwendung von Thymolblau oder Diphenylcarbohydrazid als Indicator; ungesätt. Verbindungen wie Thiophene, Phenole usw. stören. Oder besser, man versetzt mit einem kleinen Überschuß an Organo-Quecksilberacetat, z. B. Phenylquecksilberacetat, und titriert den unverbrauchten Rest mit HCl in glykolischer oder alkoholischer Lösung unter Verwendung von Thymolblau oder Diphenylcarbohydrazid als Indicator zurück. Mit Phenylquecksilberacetat in Methanol konnten bei Bestimmung von 0,01 m n-Octyl- und Benzylmercaptanen gute Resultate ($\pm 2\%$) erzielt werden; ungesätt. Verbindungen stören nicht. In Gegenwart von Aminen wird Diphenylcarbohydrazid-Indicator verwendet; Thiophen stört.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 1358—1361 (1959). Jadavpur Univ. Calcutta (Indien).

LISELOTT JOHANNSEN

Ein neues Schema für die qualitative Analyse von Kationen und Anionen beschreibt G. B. S. SALARIA¹. Man kocht dazu 0,5—1 g der Probe 5 min lang mit 50 ml 4 n Natronlauge, setzt 5 g Soda zu, kocht auf und filtriert. Im Filtrat können dann die als Anionen vorliegenden Elemente nach teilweise bekannten Methoden nachgewiesen werden, während der unlösliche Rückstand die meisten üblichen Kationen enthält. Der Verf. gibt im Original seine neue Methode in Form einer tabellarischen Übersicht an.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 312—316 (1959). Government College, Rohtak, Punjab (Indien).

KLAUS BRODERSEN

Ein Schmelzpunktpolarisationsmikroskop mit 60facher Vergrößerung, das außerdem mit einem Vergrößerungsglas (10fach) ausgerüstet ist, beschreiben K. HOZUMI und N. MORITA¹. Die Temperatur des besonders kleinen Heiztisches wird mit Hilfe eines Widerstandes reguliert. Der Heiztisch hat eine längliche Vertiefung zur Einführung eines Schmelzpunktröhrchens und eine runde Vertiefung zur Ausführung von Mikrosublimationen. Der Stand des Quecksilberfadens im

Thermometer wird optisch auf eine Skala übertragen, die sich dicht neben dem Heiztisch befindet. Dadurch kann die Temperatur bei der Beobachtung des Schmelzens mit dem rechten Auge gleichzeitig mit dem linken Auge abgelesen werden. Die Probe kann auf dem Heiztisch durch das Vergrößerungsglas und in der Mitte des Heiztisches im Lichtschacht mikroskopisch betrachtet werden. Bei einer Erhitzungsgeschwindigkeit von $2^{\circ}/\text{min}$ wird die Temperatur wie folgt korrigiert: 1. Wenn die Probe sich auf dem Heiztisch oder in einem Schmelzpunktsröhrchen befindet, zieht man den Thermometerfehler von der abgelesenen Temperatur ab. 2. Wenn die Probe sich im Lichtschacht befindet, wird nach Abzug des Thermometerfehlers nochmals ein Wert abgezogen, und zwar $0,5^{\circ}$ für Schmelzpunkte bis 100°C , $1,0^{\circ}$ von 100 – 200°C und $1,5^{\circ}$ über 200°C .

¹ J. pharmac. Soc. Japan **79**, 1028–1034 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Kyoto (Japan).
MARGOT ZIMMERMANN

Eine Wasserdampfdestillationsapparatur für Kjeldahl-Bestimmungen, Destillation flüchtiger Öle usw. beschreibt G. S. DUBOFF¹. Die Ausmaße der Apparaturteile sowie eine Bedienungsvorschrift sind beigegeben. Durch plötzliches Abschrecken eines speziell an der Dampfleitung angebrachten Kolbens kann das Reaktionsgefäß, das mit einem Vakuummantel versehen ist, entleert und somit für weitere Destillationen betriebsbereit gemacht werden.

¹ Analyst **84**, 619–620 (1959). Univ. Ann Arbor, Mich. (USA).

R. HÖNIGSCHMID-GROSSICH

Über die erschütterungsfreie Aufstellung von Mikrowaagen berichtet W. SCHÖNIGER¹. Da verschiedene vorgeschlagene Verfahren nicht den gewünschten Erfolg hatten, wird ein von W. R. KIRNER² beschriebenes Prinzip modifiziert. Danach wird die Platte, auf der die Waage steht, auf drei Tetraedern aus je 4 Golfbällen von 41 mm Durchmesser gelagert. Untersuchungen mit einem EKG-Gerät und einem mit 15 kg belasteten „pic-up“ zeigen, daß diese Anordnung die Aufstellung von Waagen selbst in Räumen gestattet, die unmittelbar über Maschinenräumen liegen. Versuche mit einer käuflichen Antivibrationsunterlage in Kombination mit der vorgeschlagenen Einrichtung brachte kein befriedigendes Ergebnis.

¹ Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 382–385. Sandoz A.G., Basel (Schweiz). —

² Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **9**, 300 (1937); vgl. diese Z. **116**, 46 (1939).

H. ZIMMER

II. Analyse anorganischer Stoffe

Über die komplexometrische Bestimmung von Natrium berichten A. HOLASEK und M. DUGANDŽIĆ¹. Natrium wird in bekannter Weise als Zinkuranylacetat gefällt und Zink im Niederschlag komplexometrisch mit ÄDTA erfaßt. Bei Anwendung von Eriochromschwarz T ist der Umschlag in Gegenwart von Uranylionen unscharf. Erst bei der Verwendung von Dithizon als Indicator erhält man reproduzierbare Ergebnisse. Die Titrationslösung muß etwa 50 Vol.-% Äthanol enthalten. — *Ausführung.* Die natriumhaltige Lösung wird mit der 10fachen Menge an Fällungsmittel (siehe unten) versetzt. Nach einigen Stunden wird mit einem Filterstäbchen (B 2) abgesaugt und der Niederschlag dreimal mit 96%igem Äthanol, das mit Na-Zinkuranylacetat gesättigt ist, gewaschen. Der Niederschlag wird in heißem Wasser gelöst, mit dem gleichen Volumen 96%igem Äthanol versetzt und nach Zugabe von 1 ml Pufferlösung (3,6 ml Eisessig + 12 g Natriumacetat + Wasser auf 1000 ml) sowie einigen Tropfen Indicatorlösung (konz. Lösung von Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff), wird mit 0,001 m ÄDTA-Lösung titriert, bis der Umschlag

von Rot nach Gelb erfolgt. Die erhaltenen Ergebnisse sind befriedigend. — *Fällungsmittel.* Man mischt unter Erwärmen eine Lösung von 20 g Uranylacetat und 12 ml 30% iger Essigsäure in 100 ml Wasser mit einer Lösung von 60 g Zinkacetat und 6 ml 30% iger Essigsäure in 65 ml Wasser und filtriert nach dem Abkühlen.

¹ Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 488—489 Univ. Graz (Österreich). H. ZIMMER

Kalium. F. MODREANU und N. IORGA¹ haben neue Versuche zur *sedimentrischen Bestimmung von Kalium* angestellt. Während H. J. HAMBURGER² und andere³ das Kalium als Hexanitrokobaltat(III) gefällt und bestimmt haben, beziehen sich die Untersuchungen von MODREANU und IORGA¹ auf die Möglichkeit der Bestimmung in Form von *Perchlorat*, *Pikrat*, *Dipikrylaminat* und *Diliturat*. Zur Durchführung der Bestimmungen dient die wenig veränderte Apparatur von H. J. HAMBURGER⁴. Sie besteht im wesentlichen aus einem Zentrifugiererröhrchen mit angeschlossener kalibrierter Capillare, in die der Niederschlag zentrifugiert wird. Das Niederschlagsvolumen wird dann an der Skala abgelesen. — *Die Bestimmung als Perchlorat* kann durchgeführt werden, indem man 2,5 ml Äthanol mit 0,5 ml 70% iger Perchlorsäure mischt, 1 ml der Kaliumlösung bei 25° C zugibt und mit 2000—3000 U/min 10 min lang zentrifugiert. Im Bereich von 5,0—50 mg K⁺ besteht lineare Abhängigkeit zwischen der Niederschlagshöhe in der Capillare und dem Kaliumgehalt. Kleine Änderungen in den Mengen Perchlorsäure oder Äthanol haben keinen Einfluß auf die Versuchsergebnisse, auch ein Ersatz von Äthanol durch n-Butanol ist ohne wesentliche Bedeutung. — *Zur Bestimmung als Dipikrylaminat* bringt man 3 ml 6% ige Lösung von Magnesiumdipikrylaminat in die Zentrifugiererröhre, fügt 1 ml der KCl-Lösung zu und zentrifugiert 5 min mit 3500 U/min. Im Bereich 0,8 bis 8,0 mg K⁺ ist die Volumenabhängigkeit linear. — *Die Bestimmung als Diliturat* kann durchgeführt werden, indem man zu 4,0 ml alkoholischer Dilitursäurelösung 1 ml der wäßrigen KCl-Lösung zufügt und 5 min mit 2000 U/min zentrifugiert. Im Bereich von 0,8 mg bis 8,0 mg K⁺ ist die Eichkurve auch hier eine Gerade. — *Die Fällung als Pikrat* ist zur sedimentrischen K-Bestimmung nicht brauchbar.

¹ An. ştiinţ. Univ. Iaşi, N. S., Sect. I **4**, 143—150 (1958) [Rumänisch]. (Mit franz. Zus.fass.) — ² Biochem. Z. **71**, 415 (1915); vgl. diese Z. **56**, 366 (1917). —

³ Siehe die Literaturzusammenstellung in: FRESENTUS-JANDER, Handb. d. analyt. Chemie, III. Teil, Band 1a, S. 182 (1940). Siehe ferner W. KROMREY, Ärztl. Laborat. **4**, 19 (1958); Röntgen- u. Laborat.Praxis **11**, L 19 (1958); vgl. diese Z. **165**, 132 (1959). — ⁴ Diese Z. **56**, 95 (1917). A. KURTENACKER

Zur potentiometrischen Mikrotitration von Kalium als Tetraphenylborat mit Silbernitrat in acetonhaltiger Lösung geben K. J. KARRMAN, E. BLADH und P.-O. GEDDA¹ folgende *Vorschrift* an: 1 ml Versuchslösung (KNO₃, 0,153 mg K/ml) wird mit 1 ml 1,2 n Trichloressigsäurelösung und danach mit 1 ml 3 n Natriumacetatlösung versetzt, so daß sich ein pH-Wert von etwa 4,5 einstellt. Man fügt dann 1 ml etwa 0,02 n Natriumtetraphenylboratlösung zu, läßt 1 Std bei 70° C stehen, zentrifugiert dann, gibt den Niederschlag auf einen G4-Tiegel, wäscht 2mal mit 1 ml aus Quarzgefäßen dest. Wasser und löst schließlich in 5 ml Aceton. Nach Verdünnen mit 5 ml Wasser wird mit 0,01 n Silbernitratlösung an der Silberdrahtelektrode (gegen eine zweite in 0,1 n AgNO₃-Lösung mit Agarbrücke mit NaNO₃) potentiometriert. Der Äquivalenzpunkt tritt nach dieser Methode schärfer hervor als bei Verwendung eines Farbindicators. Bei weniger als 40% Acetongehalt variiert der Titer der AgNO₃-Lösung gegen das Borat mit der Acetonkonzentration.

¹ Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 775—778. Univ. Lund (Schweden).

K. CRUSE

Kupfer. Eine neue Schnelltitrationmethode für Kupfer beschreiben B. K. SARDANANDA RAO und G. S. LADDHA¹. Dabei wird die salzsaure Kupfer(II)-Lösung mit Zinn(II)-chlorid in Gegenwart von Rhodanid reduziert. Als Indicator dient Ammoniummolybdat; dieses ergibt durch Reduktion mit SnCl_2 in Gegenwart von Rhodanid eine intensive Rotfärbung, jedoch erst dann, wenn alles Kupfer bereits reagiert hat. Der Farbumschlag erfolgt allerdings von Schwachrosa nach Rotbraun, verursacht durch Spuren von Eisen als Verunreinigung in der Salzsäure. Die durchschnittliche Abweichung der Werte lag bei $\pm 0,5\%$. — *Ausführung.* Man pipettiert 25 ml der Kupferlösung in einen 300 ml Erlenmeyer-Kolben, verdünnt mit 75 ml dest. Wasser, fügt 10–15 ml Salzsäure (1:1), 5 Tr. einer 2%igen Ammoniummolybdatlösung und 15–20 ml 10%ige Kaliumrhodanidlösung hinzu, versetzt dann mit wenig Natriumhydrogencarbonat und titriert sofort mit 0,1 n Zinn(II)-chloridlösung (12 g/80 ml konz. Salzsäure). Es fällt Kupfer(I)-rhodanid aus, die Lösung wird blaßrosa und geht am Umschlagspunkt in rotbraun über. Das Volumen der zu titrierenden Lösung soll vorzugsweise zwischen 130 und 200 ml liegen; ist es kleiner, so erfolgt vorzeitiger Farbumschlag.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 528–532 (1959). Univ. Madras (Indien).

LISELOTT JOHANNSEN

Die komplexometrische Kupferbestimmung in Gegenwart einiger Aminoverbindungen läßt sich nach W. BERNDT und J. ŠÁRA¹ ausführen, wenn als Indicator Xylenolorange verwendet wird. Direkte Titrationsen sind nicht möglich, Komplexon muß im Überschuß zugesetzt und mit Zink- oder Bleisalzlösung bei pH 5 zurücktitriert werden. — *Arbeitsvorschrift.* 10 ml 0,01 m Kupfersulfatlösung und wechselnde Mengen der Aminoverbindungen wurden auf 200 ml verdünnt, mit 1 n Salzsäure gegen Dimethylgelb angesäuert und mit 15 ml 0,01 m ÄDTA-Lösung versetzt. Nach Einstellen des pH-Wertes mit 10 ml 20%iger Urotropinlösung und Zugabe von 5 Tr. 0,1%iger wäßriger Xylenolorangelösung wurde mit 0,01 m Zinkchloridlösung von Gelbgrün nach Rotviolett titriert. — Wenn Glycin, Asparagin, Isoleucin, 3-Indolylessigsäure, o-Phenylendiamin, Triäthanolamin, Diäthylamin und Äthylen-diamin in Molverhältnissen Cu: Aminoverbindung von 1:1 bis 1:200 vorhanden sind, ist die Differenz zwischen vorgelegter und gefundener Kupfermenge nicht größer als $-0,06$ und $+0,05$ ml 0,01 m Kupfersulfatlösung. Es können bis zu 50 mg Cu in 100 ml Flüssigkeit bestimmt werden. Anstelle von Xylenolorange kann auch Methylthymolblau benutzt werden, doch ist der Farbumschlag nicht so deutlich. Die Methode wurde bereits für Kupferbestimmungen in Cupriäthylendiaminlösung mit Erfolg eingesetzt.

¹ Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 3181–3182 (1959). R. ELLMER

Die Extraktion von Silberdithizonat mit Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform bei wechselnden Konzentrationsparametern in der wäßrigen Phase untersucht N. SUZUKI¹ mit Hilfe radioaktiver Isotopen. Mit steigender Konzentration von Schwefelsäure, Salpetersäure und Perchlorsäure nimmt die Extraktion ab, Essigsäure ist im weiten Konzentrationsbereich ohne Einfluß. Chlorid-, Bromid- und Jodidionen behindern die Extraktion; der Einfluß von Chloridionen kann mit zunehmenden pH-Wert verringert werden. Borate, Hydrogenphosphate, Acetate, Tartrate und Citrate der Alkalien sind praktisch ohne Einfluß, während Nitrate bei großem Überschuß die Extraktion beeinträchtigen. Aus der bekannten Bildungskonstanten für Chloroargentat errechnet sich die Extraktionskonstante für Silberdithizonat zu $2,1 \cdot 10^7$.

¹ Jap. Analyst **8**, 283–287 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Tohoku Univ. (Japan). H. SPECKER

Die bei der maßanalytischen Bestimmung von Calcium und Magnesium mit ÄDTA störenden Kationen lassen sich durch Extraktion ihrer Oxinate bzw. Acetylaceton-chelate mit Chloroform aus der Analysenlösung entfernen. Nach J. P. RILEY¹ benutzt man dazu vorteilhaft einen kontinuierlich arbeitenden Extraktor². Das vom Verf. angegebene Verfahren liefert bei der Bestimmung von Calcium und Magnesium neben Al, Be, Bi, Cd, Ce^{III}, Cr^{III}, Co, Cu, Ga, In, Fe^{III}, La, Pb, Mn, Hg^{II}, Mo^{VI}, Ni, Th, Sn^{II}, Ti^{IV}, W^{VI}, V^V, Zn, Zr, UO₂²⁺, AsO₄³⁻, PO₄³⁻ und SeO₄²⁻ sehr befriedigende Resultate. — *Arbeitsvorschrift. Abtrennung der Störelemente bei Abwesenheit von Mangan, Phosphat, Arsenat und Selenat.* Ein aliquoter Anteil der höchstens 0,2 n sauren Probenlösung mit nicht mehr als je 50 mg CaO und MgO wird in einem 500 ml-Erlenmeyer-Kolben auf 200 ml verdünnt und unter Schütteln mit 10 ml einer 20%igen Lösung von 8-Hydroxychinolin in Aceton versetzt. Der pH-Wert der Lösung wird mit etwa 20 ml 2 m Natriumacetatlösung auf 4,9–5,2 eingestellt. Bei Anwesenheit von Blei, Molybdän, Uran oder Zirkonium filtriert man die Lösung durch eine Nutsche mit hartem Filter, wäscht den Niederschlag mit Wasser und vereinigt die Waschflüssigkeit mit dem Filtrat. Bei Anwesenheit von Cer, Chrom oder Beryllium versetzt man die Lösung mit 5 ml Acetylaceton und erhitzt dann 30 min lang unter Rückfluß auf 100° C. Die erkaltete Lösung wird in den früher beschriebenen Extraktor² gebracht und 30 min lang extrahiert. Sie soll danach völlig klar und farblos sein. Die Flüssigkeit aus dem Extraktor wird in einen 500 ml-Scheidetrichter gebracht, ebenso das zum Nachspülen verwendete Wasser. Nach dem Abziehen der unteren, organischen Phase filtriert man die wäßrige Phase in einen 500 ml-Meßkolben und verdünnt das Filtrat mit Wasser bis zur Marke. — Enthält die Probenlösung *Mangan*, das unter den vorliegenden Bedingungen nicht entfernt wird, so kocht man das zuletzt erhaltene Filtrat 10 min lang, um das gelöste Chloroform zu vertreiben, läßt ein wenig abkühlen, gibt dann etwa 0,3 g Natriumchlorit hinzu und kocht erneut bis zum Ausflocken des gefällten Mangandioxyds. Die Lösung wird vom Niederschlag dekantiert und filtriert, der Niederschlag wird 1 mal mit 50 ml Wasser und 2 mal mit je 30 ml 0,2 n Essigsäure gewaschen. Das mit den Waschflüssigkeiten vereinigte Filtrat wird bis zum Verschwinden der von Chloroxyden herrührenden gelben Farbe tropfenweise mit 10%iger Hydroxylammoniumchloridlösung versetzt und nach Abkühlung zu genau 500 ml verdünnt. — *Bei Anwesenheit von Phosphat, Arsenat oder Selenat* verdünnt man die Probenlösung zu 150 ml, macht sie 0,1 n salzsauer und erhitzt ungefähr bis zum Sieden. Dann gibt man Filterschnitzel von einem 5,5 cm-Rundfilter und 25 ml einer 2%igen Lösung von Zirkoniumnitrat in 1 n Salpetersäure hinzu, läßt 5 min lang kochen und saugt die Lösung durch ein hartes Filter ab. Der Niederschlag wird mit heißer 0,05 n Salzsäure gründlich gewaschen. Das mit der Waschflüssigkeit vereinigte Filtrat wird nach Abkühlung mit 10 ml 20%iger acetoniger Oxinlösung und 50 ml 2 m Natriumacetatlösung versetzt, der resultierende Niederschlag abgesaugt und mit 20–30 ml Wasser gewaschen. Zum Filtrat gibt man wiederum 10 ml Oxinlösung und verfährt weiter nach der oben für die Extraktion angegebenen Vorschrift. — *Zur Titration der Summe von Calcium und Magnesium* versetzt man einen aliquoten Anteil von 12,5 ml der extrahierten Lösung (etwa 7,5 mg CaO + MgO) mit 5 ml Ammoniak-Ammoniumchloridpufferlösung (70 g NH₄Cl in 600 ml Ammoniaklösung [D 0,880] lösen und zu 1 l verdünnen) und mit 0,5 ml einer 0,2%igen äthanolischen Lösung von Eriochromschwarz T und titriert in einem Titrierphotometer bei der Filterwellenlänge 600 mμ mit eingestellter ÄDTA-Lösung (2,5 g Dinatrium-ÄDTA und 0,1 g MgCl₂ · 6H₂O werden zu 2 l gelöst und gegen extrahierte Calcium- und Magnesiumlösungen standardisiert). Bei visueller Titration verwendet man ein Aliquot von 60 ml und die doppelten Mengen Puffer- und Indicatorlösung und titriert auf einen reinen

blaugrünen Farbton. — *Calcium* kann im gefilterten UV-Licht gegen *Calcein als Indicator* titriert werden. 100 ml der extrahierten Lösung werden in eine Porzellanschale pipettiert, mit 10 ml 10%iger Natronlauge versetzt, 1 min lang lebhaft gerührt und mit 0,06 ml Calceinlösung versetzt (1 g Calcein in 12,5 ml 1 n Natronlauge lösen und auf 50 ml verdünnen). Dann titriert man im UV-Licht mit einer Komplexlösung (siehe oben), die in 2 l 1 ml Calceinlösung enthält. In der Nähe des Endpunktes geht die Fluoreszenz der Lösung von leuchtend gelb in dunkelbraun über. Man titriert unter lebhaftem Rühren solange, bis an der Eintropfstelle keine braune Farbe mehr auftritt. — Zur Calciumtitration gegen Calcon (Eriochromblauschwarz R) als Indicator versetzt man 12,5 ml der extrahierten Lösung mit 1 ml Magnesium-Standardlösung (0,25 mg MgO/ml), stellt den pH-Wert mit 4 ml Diäthylamin auf 12,3 ein und rührt 3 min lang lebhaft. Dann gibt man 0,5 ml einer 0,4%igen methanolischen Calconlösung hinzu und titriert in einem Titrierphotometer bei der Filterwellenlänge 600 m μ mit einer auf das 8fache verdünnten ÄDTA-Lösung (siehe oben). Bei visueller Titration titriert man auf einen reinen blaugrünen Farbton.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 317–323 (1959). Univ. Liverpool (England). — ² RILEY, J. P. Anal.: chim. Acta **19**, 413 (1958); vgl. diese Z. **169**, 278 (1959).
H. HARTKAMP

Eine radiometrische Methode zur komplexometrischen Ca-, Sr- und Mg-Bestimmung beschreiben T. BRAUN, I. MAKSIM und I. GALATEANU¹. Als Indicator dient mit ^{110m}Ag markiertes Silberjodat, das beim Überschreiten des Äquivalenzpunktes mit dem ÄDTA in Wechselwirkung tritt und in Lösung geht. Dadurch steigt die Radioaktivität der Lösung proportional der ÄDTA-Zugabe stetig an. Der Beginn des Anstiegs gilt als Endpunkt der Titration. — *Ausführung.* Zur Einzelbestimmung von Ca, Sr oder Mg in reinen Lösungen versetzt man 5 ml 0,01 n markierter AgNO₃-Lösung (reines AgNO₃ im Atomreaktor 5 Std einem Neutronenstrom von 10¹⁰ Neutronen/sec/cm² ausgesetzt) mit 3 ml gesätt. KJO₃-Lösung und fügt die zu untersuchende Lösung innerhalb 1 min zu. Nach Verdünnen mit 50 ml entionisiertem Wasser wartet man 2 min, mißt dann die Radioaktivität, fügt 0,001 m oder 0,0001 m ÄDTA-Lösung in Anteilen von 0,1–0,3 ml zu und wiederholt jedesmal die Messung. Die Auswertung erfolgt graphisch. — *Zur Bestimmung von Ca und Mg nebeneinander* bestimmt man in einem Teil der Lösung die Summe Ca + Mg wie angegeben, nachdem man mit KOH auf pH 8–9 gebracht hat. Ein anderer Teil der Lösung wird mit 10 ml 10%iger Kaliummolybdatlösung versetzt, 1–2 min bei 60–70° C gerührt, 2–3 min im Sieden erhalten, durch Blaubandfilter (Schl. & Sch. Nr. 598) filtriert und nacheinander mit 10 ml Wasser und 5%iger Äthanollösung in Wasser gewaschen. Im Filtrat erfolgt die Mg-Bestimmung wie angegeben.

¹ Ž. anal. Chim. **14**, 542–546 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Atomphysik, Bukarest (Rumänien).
O. GAUTSCH

Strontium. Nach einer kurzen Literaturübersicht über die *flammenphotometrische Bestimmung kleiner Strontiummengen neben größeren Mengen Calcium und Barium*, berichten E. PUNGOR und I. KONKOLY THEGE¹ über eigene Messungen und zeigen, daß Barium und Calcium eine additive Störung auf die Strontiumanalyse ausüben. Durch eine Untergrundkorrektur an der Strontiumlinie kann diese Störung eliminiert werden. Die Verf. untersuchen weiter den Einfluß der Zerstäubungsgeschwindigkeit auf die Emission von Molekülbanden und geben an, daß durch Verringerung der Zerstäubungsgeschwindigkeit, eher als bei Atomlinien, ein linearer

Zusammenhang zwischen der Bandenemission und dem entsprechenden Erdalkaligehalt hergestellt werden kann.

¹ Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 712—719. L. Eötvös-Universität Budapest (Ungarn).
F. ROSENDAHL

Zur Bestimmung kleiner Quecksilbermengen (10—120 μg Hg) extrahieren H. GOTÔ und S. IKEDA¹ die wäßrige, 1,5 g Kaliumthiocyanat enthaltende Lösung (10 ml) bei pH 3,5—6,5 mit genau 5 ml n-Butanol, Isoamylalkoholäthylacetat oder einer Mischung aus Äthylacetat und n-Butanol (3 + 1) bzw. aus Äthylacetat und Isoamylalkohol (3 + 1) und messen die UV-Absorption der organischen Phase im Absorptionsmaximum bei 285 nm. Die Extinktionsmeßwerte folgen dem Beerschen Gesetz. Sie sind im oben angegebenen pH -Bereich konstant. Bei kleineren und höheren pH -Werten werden niedrigere Werte gemessen, ebenso bei merklich erhöhten Temperaturen (über 23° C). Unterhalb 15° C entmischen die Phasen sich schlecht. Mit Äthylacetat-Isoamylalkohol wird das Quecksilber durch einmalige Extraktion bis auf vernachlässigbare Reste aus der wäßrigen Phase entfernt. Die höchsten Molarextinktionen wurden an Extrakten mit Äthylacetat-Isoamylalkohol (7031), Äthylacetat-Butanol (7973,8) und n-Butanol (6228,6) gemessen, bei Isoamylalkohol (1003) und Äthylacetat (1745,2) liegen sie wesentlich niedriger. Mit Benzol, Xylol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff wird das Quecksilber unter den vorliegenden Bedingungen nicht extrahiert. Die Quecksilberbestimmung wird durch die folgenden Elemente nicht gestört, solange ihre Mengen die in Klammern angegebenen Werte (Mikrogramm) nicht überschreiten: Ag (> 100), Pb (50), Co (5), Cu (50), Al (> 100), Fe^{III} (10), Bi (50), Cd (100).

¹ Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **11**, 183—189 (1959). Res. Inst. Iron, Steel a. Other Metals (Japan).
H. HARTKAMP

Eine Methode zur komplexometrischen Bestimmung von Bor neben Barium beschreibt O. BORCHERT¹. Die Schwerlöslichkeit von Bariumborotartrat, die von J. A. GAUTIER und P. PIGNARD² zur gravimetrischen Bestimmung des Bors benutzt wurde, wird in einer indirekten komplexometrischen Titration ausgenutzt. Der Überschuß der bekannten Bariummenge wird entweder direkt oder nach Binden mit überschüssigem ÄDTA und Zurücktitrieren mit eingestellter Magnesiumsalzlösung bestimmt. Bei der Rücktitration wird ein Mischindicator nach H. BALLCZO und G. DOPPLER³ verwendet (1 g Tropäolin OO, 2 g Eriochromschwarz T und 500 g NaCl). Die Fehler der Beleganalysen (Borax) liegen bei + 0,12 bis - 1,93%. — *Ausführung. Bariumfreie Salze.* 0,1—1 g Substanz löst man in 100 ml Wasser. 10 ml der Lösung mit etwa 0,1—3 mg Bor werden in einem 100-ml-Meßkolben mit Fällungsreagens (13 g BaCl_2 + 14 g Weinsäure + 240 g NH_4Cl in 1 l Wasser), das vorher mit $\frac{1}{10}$ seines Volumens konz. Ammoniak (D 0,910) versetzt worden ist, zur Marke verdünnt. Nach 2 Std filtriert man durch ein trockenes Filter, pipettiert 10 ml Filtrat in einen 100-ml-Meßkolben, füllt mit Wasser auf und entnimmt 25 ml. Zur direkten Titration versetzt man mit 10 ml konz. Ammoniak, 15 ml Wasser und 50 ml Alkohol und titriert nach Zusatz von einigen Tropfen 0,1% iger alkoholischer Phthaleinpurpurlösung mit 0,01—0,1 m ÄDTA-Lösung. Bei der indirekten Titration werden 15 ml 0,01 m ÄDTA-Lösung, 20 ml Pufferlösung vom pH 10 (54 g NH_4Cl , 350 ml konz. Ammoniak auf 1 l) und etwa 30 mg Indikatorpulver zugegeben. Dann titriert man mit 0,01 m Magnesiumchloridlösung von Blaugrün über Grau nach Rot. 1 ml 0,01 m ÄDTA-Lösung entspricht 0,04328 mg Bor und 0,38143 mg Borax. — *Bariumhaltige Salze.* 10 g Salz werden in Wasser zu 100 ml gelöst. 10 ml dieser Lösung werden in einem 100-ml-Meßkolben mit dem wie oben, aber ohne Bariumchlorid, hergestellten Fällungsreagens zur Marke verdünnt. Nach

2 Std wird die Bestimmung wie oben weitergeführt. — Weitere 10 ml der Ausgangslösung werden an Stelle von Fällungsreagens mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Dann arbeitet man wie oben und erhält so den Bariumgehalt der Probe.

¹ Talanta (London) **2**, 387–389 (1959). — ² Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36/37**, 793 (1951); vgl. diese Z. **135**, 417 (1952). — ³ Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 403; **1956**, 734; vgl. diese Z. **145**, 203 (1955); **154**, 142 (1957).

R. HÖNIGSCHMID-GROSSICH

Aluminium. Nach I. V. TANANAEV und A. D. VINOGRADOVA¹ kann Aluminium in Gegenwart von Fluorionen mit 8-Hydroxychinolin in Acetattpufferlösung gefällt und bestimmt werden, wenn die F⁻-Ionen durch Zusatz von Be²⁺ als BeF⁺ gebunden werden. Bei einem Molverhältnis von F:Al = 1:1 ist mindestens 1 Be je Al-Atom zuzusetzen. Ein Berylliumüberschuß stört die Bestimmung nicht. Der Zusatz von Be²⁺ erspart das vorherige Abrauchen mit konz. Schwefelsäure.

¹ Ž. anal. Chim. **14**, 487–488 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Kurnakov-Inst. allg. anorg. Chem., Akad. Wiss. SSSR, Moskau. H. NIESWAND

Zur indirekten chelatometrischen Bestimmung von Aluminium versetzen F. J. LANGMYHR und H. KRISTIANSEN¹ die Probelösung mit einem Überschuß an ÄDTA und titrieren das unverbrauchte ÄDTA mit Pb^{II}-Salz und 4-(2-Pyridylazo)-resorcin (PAR) als Indicator zurück. Der relative Fehler beträgt etwa 0,1%. — Arbeitsweise. Man versetzt die Probelösung mit einem Überschuß an 0,05 m ÄDTA-Lösung, verdünnt auf etwa 100 ml, stellt mit Ammoniaklösung auf pH 6,5–7 ein, versetzt mit 0,1%iger Na-PAR-Lösung und titriert mit 0,05 m Bleinitratlösung (10,360 g Pb in Salpetersäure lösen und auf 1 l verdünnen) bis zum Farbumschlag von Gelb nach Gelborange, wobei man die Konstanz des pH-Wertes mit Indicatorpapier kontrolliert. Mikromengen von Aluminium werden mit 0,001 m ÄDTA-Lösung und 0,001 m Bleilösung mit gleichem Erfolg titriert. — Die Anwesenheit höherer Konzentrationen fremder Ionen hemmt die Komplexbildung zwischen Aluminium und ÄDTA; durch Erhitzen der Aluminiumlösung bis zum Sieden nach der Zugabe von ÄDTA und vor der Rücktitration konnte am Beispiel von höheren Konzentrationen von Ammoniumchlorid der richtige Al-Wert gefunden werden, während bei Anwesenheit von Natriumnitrat das Ergebnis (relative Abweichung ~ 5%) durch Erhitzen nicht beeinflußt werden konnte. — Aluminium-Standard. 10,000 g Al (99,997% rein) werden in verd. Salzsäure (1:1) gelöst und auf 1 l verdünnt (pH ~ 2).

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 524–527 (1959). Univ. Oslo, Blindern (Norwegen). LISELOTT JOHANNSEN

Seltene Erden. F. W. LYTLE und H. H. HEADY¹ haben die Frage untersucht, mit welcher Nachweisempfindlichkeit und Reproduzierbarkeit röntgenfluoreszenzspektrometrisch sich die Seltenen Erden Cer, Lanthan, Praseodym, Neodym, Samarium, Yttrium, Dysprosium, Erbium, Europium, Gadolinium, Ytterbium und Terbium in den Oxyden der Seltenen Erden bestimmen lassen. Dazu geben die Verf. die Nettointensitäten der Linien für 1% und die Untergrundintensität an. Da alle Impulszählungen mit einem konstanten wahrscheinlichen Fehler von 1% relativ ausgeführt wurden, kann unter der Voraussetzung linearer Eichkurven mit der Steilheit 1, nach den Regeln der Statistik aus diesen Meßwerten die Nachweisempfindlichkeit errechnet werden. Teilweise lassen sich Konzentrationen von 0,01% noch bestimmen. Die umfangreichen Einzelwerte entnehme man dem Original. Die Verf. benutzten für ihre Untersuchung ein General Electric XRD-5 Spektrometer mit Wolframröhre, Lithiumfluoridkristall, 0,005 inch Sollerblende und ein Argon-Proportionszählrohr. Die Betriebsbedingungen der Röhre waren

50 kV und 40 Milliamp. Es wurden Linien der L-Serie vermessen. Wurde in einer Heliumatmosphäre gearbeitet, so konnte zwar wegen der geringeren Absorption der langen Wellenlängen die Bruttointensität gesteigert werden, doch das Verhältnis Linie zu Untergrund, das für die Nachweisempfindlichkeit entscheidend ist, änderte sich nur unwesentlich.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 809—811 (1959). U.S. Bureau of Mines, Reno, Nev. (USA). F. ROSENDAHL

Mit der Spektralanalyse von Oxydgemengen der Seltenen Erden befaßt sich R. R. ŠVANGIRADZE¹. Die quantitative Auswertung der Spektren wird an Hand von hergestellten Standardproben vorgenommen, denen man die zu erwartenden Elemente beimengt. Eine der immer anwesenden Komponenten dient als Vergleichselement und die unbekannten Konzentrationen werden mit Hilfe von Analysenlinienpaaren graphisch ermittelt. Dies ermöglicht komplette Analysen des Gemenges, ohne einen inneren Standard zu Hilfe nehmen zu müssen. Die Spektren der mit Graphit vermengten Oxydproben werden photographiert, nachdem die Anregung zwischen Kohlenelektroden mit 5,5 Amp. Gleichstrom stattgefunden hat. Die benutzten Analysenlinienpaare sowie Intervalle der bestimmten Konzentrationen werden in Tabellen aufgeführt. Die Genauigkeit der erhaltenen Werte beläuft sich auf $\pm 2-4$ relative Prozent, bei Samariumgehalt auf $\pm 7-8\%$. Es wird festgestellt, daß das Verfahren genauer ist als jenes mit innerem Standard.

¹ Ž. anal. Chim. **14**, 562—566 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.)

O. GAUTSCH

In Fortsetzung von Untersuchungen an den leichteren Seltenen Erden¹ wurde von W. W. WENDLANDT und R. G. SEWELL² die Empfindlichkeit der Fällungsreagentien Oxalsäure (a), Kupferron (b), 8-Hydroxychinolin (c) und 2-Methyl-8-hydroxychinolin (d) gegenüber den schwereren Seltenen Erdmetallen untersucht. Zu diesem Zweck wurde ein bekanntes Volumen einer 0,01 m oder 0,001 m Lösung der Chloride der zu prüfenden Elemente mit 0,2 ml 0,1 m Reagenslösung (a oder b) versetzt, auf 7 ml

Tabelle

Metallion	$\mu\text{g Ion je ml}$			
	Oxalsäure	Kupferron	8-Hydroxychinolin	2-Methyl-8-hydroxychinolin
Europium	35	5,2	1,7	17
Terbium	36	7,1	1,4	7,1
Dysprosium	19	7,4	1,1	7,4
Holmium	38	13	3,8	13
Erbium	57	17	3,8	9,5
Ytterbium	40	30	4,0	20

verdünnt, 10 min auf 70° C erhitzt, abkühlen gelassen und der auftretende Niederschlag beobachtet. Die Reagentien c und d wurden in 95%igem Äthanol gelöst und der Testlösung wurden 2 ml einer $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{OH}$ -Pufferlösung zugegeben; sonst wurde wie bei a und b verfahren. 8-Hydroxychinolin erwies sich als das empfindlichste, Oxalsäure als das unempfindlichste Reagens. Allgemein nimmt die Empfindlichkeit des Nachweises mit steigendem Atomgewicht des Erdmetalles ab. Die Werte für die einzelnen Elemente sind in der Tabelle angegeben.

¹ WENDLANDT, W. W.: Science **125**, 1042 (1957). — WENDLANDT, W. W., u. D. W. HAYES: Science **126**, 451 (1957). — ² Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 94—95 (1959). Techn. Coll., Lubbock, Tex. (USA). R. HÖNIGSCHMID-GROSSICH

Komplexometrische Yttriumbestimmung im Gemisch von Yttererden. V. PÁTROVSKÝ¹ ermittelt durch komplexometrische Titration gegen *Xylenolorange* das Titrationsäquivalent und errechnet aus dem Gewicht des Ausgangsgemisches der Oxyde den Yttriumgehalt eines Gemisches von Yttriumerden bzw. eines Yttrium-Erbium-Gemisches. Er glüht das Oxydgemisch zuerst kohlenstofffrei und fällt die Cererden durch Kaliumsulfat als Doppelsalze, Scandium und Thorium durch Benzoesäure oder Pyridin aus. Das Xylenolorange liefert in natriumacetatgepuffertem Medium bei p_H 4,5–5,5 eine purpurrote Färbung, die durch die äquivalente Menge ÄDTA nach zitronengelb umschlägt. — *Ausführung.* Die thoriumfreien Oxalate der Seltenen Erden werden mit konz. Salpetersäure fast bis zur Trockne eingedampft. Der mit wenig Wasser aufgenommene Rückstand wird mit 5 ml warm gesätt. Kaliumsulfatlösung und etwa 0,5 g festem Kaliumsulfat 1 Std kalt stehen gelassen. Dann werden die ausgefallenen Doppelsulfate der Cererden abgesaugt. Aus dem Filtrat fällt man nach Verdünnen auf etwa 50–80 ml die Hydroxyde der Yttererden mit kleinem Ammoniaküberschuß und wiederholt diese Fällung. Man wäscht mit 2%iger Ammoniaklösung, trocknet, verbrennt und glüht den Oxydniederschlag bis zur Gewichtskonstanz, wägt, löst in sehr wenig konz. Salpetersäure und verdünnt mit Wasser auf 50–100 ml. Durch Zugabe von Natriumacetat bzw. Essigsäure oder Urotropin bringt man den p_H -Wert auf etwa 5, versetzt mit einigen Tropfen 0,2%iger wäßriger Indicatorlösung und titriert mit 0,02 m ÄDTA-Lösung bis zur zitronengelben Färbung. Die Standardlösungen enthielten 4 mg Y_2O_3 bzw. 2 mg Er_2O_3 in 1 ml.

¹ Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 3305–3308 (1959). Zentralinst. Geologie, Prag (ČSR).

LISELOTT JOHANNSEN

Thorium und die Seltenen Erden lassen sich nach Angaben von K. Y. BRIL, S. HOLZER und B. RÉTHY¹ sehr genau mit Äthylendiamintetraessigsäure (Dinatriumsalz, ÄDTA) gegen Alizarinrot als Indicator bei photometrischer Endpunktsanzeige titrieren. Die von den Verff. benutzte Titriereinrichtung besteht aus einer Glühlampe mit Kondensor und Lichtfilter ($\lambda_{max} = 520$ nm, Halbwertsbreite = 50 nm), einem 250 ml-Becherglas mit Heizung und Rührvorrichtung und einem Photoelement, dessen Photostrom von einem Multiflex-Lichtmarkengalvanometer ($8 \cdot 10^{-7} \mu A/mm$) angezeigt und von dem angeschlossenen Nachlaufschreiber registriert wird. Parallel zum Photoelement wird über einen 10 Megohm-Widerstand eine 1,5 Volt-Batterie an das Meßinstrument geschaltet; ein in diesem Kreis liegender Schalter wird während der kontinuierlichen Titration 0,2 bis 0,4 ml/min) aus einer 5 ml-Mikrobürette mit 30 cm langem Capillarauslauf nach Zufuhr von je 0,1 ml Titrierlösung kurz niedergedrückt und gibt so eine Volumenmarke auf die Registrierkurve. Der Titrationsendpunkt wird durch lineare Extrapolation der Kurvenäste beiderseits des Indicatorumschlages ermittelt. 0,1 bis 200 mg Thorium können bei p_H 2,8 a) direkt oder b) durch Rücktitration im Überschuß zugesetzter ÄDTA mit eingestellter Thoriumnitratlösung bestimmt werden. — a) *Direkte Titration.* Zur Probenlösung von etwa 200 ml, deren Thoriumgehalt höchstens 200 mg Thoriumoxyd entspricht und die das Thorium als Perchlorat, Nitrat oder Chlorid enthält und von störenden Ionen und Seltenen Erden frei ist, gibt man eine genau gemessene Menge 0,0025 m ÄDTA-Lösung, so daß der Endpunkt nicht ganz erreicht wird. Diese Menge soll 5 ml nicht überschreiten (Vorversuch!). Dann gibt man 0,5 ml einer 0,05%igen wäßrigen Alizarinrotlösung hinzu, stellt den p_H -Wert mit 0,05 n Ammoniak sorgfältig auf 2,8 ein (lokale Hydroxydfällungen vermeiden!) und titriert in der oben beschriebenen Anordnung weiter, bis der Photostrom konstant bleibt. — b) *Rücktitration.* Die Probenlösung mit höchstens 200 mg Th wird mit 0,5 ml Indicatorlösung versetzt und auf p_H 2,8 eingestellt.

Dann titriert man rasch (5 ml/min) mit 0,025 m bzw. 0,0025 m ÄDTA-Lösung (je nach dem Thoriumgehalt) bis zur Überschreitung des Endpunktes. Dann wird gegebenenfalls der p_H -Wert wieder auf 2,8 gebracht und langsam (0,2–0,4 ml/min) mit 0,0025 m Thoriumnitratlösung (p_H 1,3) zurücktitriert. — Bei der *Bestimmung der Seltenen Erden*, die in der Hitze (85° C) in 1 n Essigsäure-1 n Natriumacetat gepufferter Lösung bei p_H 4,6 vorgenommen wird, läßt die Rücktitration die Endpunktslage besser erkennen. c) Die etwa 200 ml betragende Probenlösung (< 200 mg R_2O_3) wird zur Vermeidung der Oxydation von Cer(III) mit 1 ml einer 2%igen Hydroxylammoniumchloridlösung versetzt; dann gibt man 0,5 ml Indikatorlösung und 1 ml 1 n Essigsäure-1 n Natriumacetatpuffer hinzu, stellt den p_H -Wert auf 4,6 ein, erwärmt auf 85° C und titriert rasch mit 0,025 bzw. 0,0025 m ÄDTA-Lösung bis zur Überschreitung des Endpunktes. Der p_H -Wert wird gegebenenfalls wieder auf 4,6 eingestellt; danach titriert man langsam (0,2–0,4 ml/min) mit 0,0025 m Lanthannitratlösung zurück. — *Titration von Gemischen aus Thorium und Seltenen Erden*. Thorium und die Cererden lassen sich nebeneinander bestimmen, während die Yttererden größtenteils oder sogar quantitativ zusammen mit dem Thorium bestimmt werden. Die Titrationskurve des Thoriums durchläuft bei Anwesenheit von Cererden ein Maximum, das mit steigendem Erdengehalt schärfer, mit abnehmender Titriergeschwindigkeit flacher wird (Optimum bei 0,2 bis 0,4 ml/min). — d) *Gemische mit weniger als 5% Thorium (> 95% Cererden)*. Die Probenlösung wird mit 1 ml 2%iger Hydroxylammoniumchloridlösung versetzt, auf p_H 2,8 gebracht und weiter nach Vorschrift a) titriert. Dann fügt man 1 ml Pufferlösung hinzu, stellt den p_H -Wert auf 3,7 ein, erwärmt auf 85° C und titriert bei dieser Temperatur, gegebenenfalls unter Korrektur des p_H -Wertes bis zum 2. Endpunkt. — e) *Gemische mit weniger als 5% Cererden*. Die Probenlösung (200 ml) wird mit 1 ml Hydroxylammoniumchloridlösung versetzt. Dann titriert man das Thorium nach Vorschrift b). Danach gibt man 1 ml Pufferlösung hinzu, stellt den p_H -Wert 3,7 ein, erwärmt auf 85° C und titriert die Seltenen Erden nach c). Bei der Berechnung wird der zur Thoriumbestimmung verwendete Reagensüberschuß berücksichtigt. — Die nach den vorstehenden Verfahren gewonnenen Ergebnisse sind sehr gut. Zahlreiche Kationen stören; deshalb werden Thorium und die Seltenen Erden durch Oxalatfällung abgetrennt. Die bei 900–1000° C 1 Std lang geglühte Fällung wird mit 2 ml konz. Perchlorsäure und 0,1 ml 0,5%iger Natriumfluoridlösung aufgenommen und abgeraucht, die restliche Flußsäure durch 2maliges Abrauchen mit Perchlorsäure entfernt.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 1353–1357 (1959). Res. Lab. Orquima S.A., Sao Paulo (Brasilien). H. HARTKAMP

Uran. S. I. SINJAKOVA und N. S. KLASSOVA¹ untersuchten die *Bedingungen der spektrophotometrischen Bestimmung des Urans als Rhodanokomplex* neben Fe, Cu, Co, V, Mo und anderen Elementen. Das Uran wird als Uranylнитrat aus gesätt. Ammoniumnitratlösung mit Methyläthylketon extrahiert. Es werden 0,01–1,0% U in Erzen und anderen Materialien mit einem relativen Fehler von ± 2 –3% erfaßt. Nach eingehender Untersuchung werden folgende Arbeitsweisen empfohlen. — 1. *Bestimmung von Uran bei Abwesenheit von Mo, V, Ti und Bi, in Gegenwart von Fe, Cu, Co und anderen Elementen*. U wird aus mit Ammoniumnitrat gesätt. Lösung als Uranylнитrat mit Methyläthylketon extrahiert, mit gesätt. NH_4SCN -Lösung in den Rhodanokomplex übergeführt und mit einigen Kriställchen Ascorbinsäure versetzt. Dann photometriert man bei 350, 375 oder 400 nm. Dauer 20–30 min (ohne Aufschluß!) bei einer Genauigkeit von 1–2%. — 2. *Bestimmung in Gegenwart von Mo, Fe, Co, Cu und anderen Elementen, in Abwesenheit von Ti und V*. Vor der Extraktion setzt man 1 ml 40%ige Milchsäure zu und verfährt weiter wie

bei 1. — 3. *Bestimmung in Gegenwart von V, Fe, Cu, Co und anderen Elementen, in Abwesenheit von Mo.* Vor der Extraktion setzt man 1 ml 4,7%ige $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ -Lösung zu, um das Vanadium zu binden und verfährt wie bei 1. Hier darf wegen des Zr-Einflusses nur bei 375 oder 400 nm gemessen werden. — 4. *Bestimmung in Gegenwart von Fe, Cu, Co, V, Mo und anderen Elementen.* Zuerst extrahiert man U in Gegenwart von Milchsäure mit Methyläthylketon, reextrahiert 3mal mit je 5 ml 2%iger Ammoniumcarbonatlösung, dampft den Extrakt zur Trockne ein und glüht den Rückstand bei 500–600° C. Man nimmt mit 2–3 ml konz. Salpetersäure auf, sättigt mit Ammoniumnitrat, gibt wie unter 3. Zr-Nitratlösung dazu und extrahiert mit Methyläthylketon. Dann verfährt man weiter wie unter 1. Dauer 3–4 Std, Genauigkeit 1,5–2%.

¹ *Ž. anal. Chim.* **14**, 451–456 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Vernadskij-Inst. Geochem. u. analyt. Chem., Akad. Wiss. SSSR, Moskau. H. NIESWAND

Eine spezifische Methode zur spektrophotometrischen Uranbestimmung beschreiben W. J. MAECK, G. L. BOOMAN, M. C. ELLIOTT und J. E. REIN¹. Das Uran wird, wie in einer früheren Arbeit² beschrieben, aus einer „acid deficient“ Aluminiumnitratlösung als Tetrapropylammoniumuranyltrinitrat mit Methylisobutylketon extrahiert und so quantitativ von großen Mengen anderer Ionen getrennt. Milligramm-Mengen Uran werden durch direkte Absorptionsmessung des Trinitratkomplexes bei 452 m μ bestimmt; liegen Mikrogramm-Mengen vor, so wird die abgetrennte organische Phase mit Dibenzoylmethan in einem Äthanol-Pyridin-Gemisch versetzt, und die Absorption des Chelats bei 415 nm gemessen. Bei Anwesenheit von Ce^{IV} und Th, welche die Bestimmung stören, muß das Molverhältnis von Uran-Thorium bzw. Uran-Cer(IV) zu Tetrapropylammoniumnitrat (TPAN) auf 0,5 und darunter gesenkt werden. Als Uranstandard dienen Lösungen, die 10 mg Uran in 0,250 ml enthalten. Die Streuung der Werte ist bei 10 mg- und 25 μg -Proben < 1%; die Empfindlichkeitsgrenze für die Dibenzoylmethan-Methode 0,8 μg . — *Ausführungen.* 0,5 ml-Proben, die 0,5–12 mg Uran enthalten, werden in ein Röhrchen mit 4,0 ml einer 0,025 m oder — bei Anwesenheit von störendem Ce^{IV} oder Th — einer 0,25 m Tetrapropylammoniumnitrat-Aluminiumnitratlösung (TPAN-Al-Lösung, siehe unten) pipettiert und nach Zusatz von 2,0 ml Methylisobutylketon 3 min extrahiert; dann wird abzentrifugiert und die Absorption der organischen Phase bei 452 nm gemessen. — *Bei Proben, die etwa 0,8–75 μg Uran und kein Ce^{IV} oder Th enthalten,* wird eine 0,005 m TPAN-Al-Lösung (siehe ²) verwendet; zu der abzentrifugierten organischen Phase werden 5,0 ml einer Waschlösung aus 940 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 33 g Weinsäure, 31 g Oxalsäure und 64 g ÄDTE in 100 ml Wasser und 150 ml konz. Ammoniumhydroxyd gegeben, 3 min durchgemischt und zentrifugiert. 1 ml der organischen Phase wird mit 15 ml einer Lösung aus 0,1140 g Dibenzoylmethan in 500 ml 5%iger Lösung von Äthanol in Pyridin versetzt. Nach 15 min mißt man die Absorption bei 415 nm. Bei Anwesenheit von Ce^{IV} oder Th werden der 0,5 ml-Probe 5,0 ml der „acid deficient“ Aluminiumnitratlösung² ohne TPAN zugesetzt, dann wird mit 4,0 ml Methylisobutylketon extrahiert und die organische Phase mit 5,0 ml einer 2 m wäßrigen Ammoniumacetatlösung versetzt, die 2% Natriumsalz der Diäthylthiocarbaminsäure bei pH 7 enthält. Man vermischt 20 min lang und zentrifugiert. 3 ml der organischen Phase werden dann mit 5 ml der obigen Aluminiumnitratlösung und mit 0,5 ml einer Lösung von 0,063 g Quecksilbernitrat in 100 ml 1 n Salpetersäure gemischt und erneut abzentrifugiert. 2 ml der organischen Phase werden mit 15 ml der Dibenzoylmethan-Pyridin-Lösung versetzt und nach 15 min bei 415 nm gemessen. — *0,025 m TPAN-Al-Lösung.* Herstellung nach², jedoch unter Verwendung von 50 ml statt 10 ml TPAN. — *0,25 m TPAN-Al-Lösung.* Man neutralisiert 100 ml 10%ige

Tetrapropylammoniumhydroxydlösung mit 5 n Salpetersäure auf pH 7, läßt 4 Tage zur Kristallisation stehen und bringt die Masse dann mit 20 ml Wasser zu 210 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Nach dem Vermischen verdünnt man mit Wasser auf etwa 180 ml, fügt 13,5 ml konz. Ammoniumhydroxydlösung zu und ergänzt mit Wasser auf 200 ml.

¹ *Anal. Chem.* **31**, 1130–1134 (1959). Phillips Petroleum Co., Idaho Falls, Idaho (USA). — ² MAECK, W. J., G. L. BOOMAN, M. C. ELLIOTT u. J. E. REIN: *Anal. Chem.* **30**, 1902 (1958); vgl. diese Z. **171**, 39 (1959).

LISELOTT JOHANNSEN

Den Einfluß von Phosphorsäure auf die Uranbestimmung mit Ammoniumthiocyanat untersuchte F. HABASHI¹ im Lange-Colorimeter. Verf. fand, daß mit zunehmender Säurekonzentration die Farbintensität abnimmt, die Farbe auch bei höheren Phosphorsäurekonzentrationen sehr unbeständig ist und schon nach kurzer Zeit einen rötlichen Ton annimmt, so daß die Phosphorsäure bei höheren Konzentrationen vor der colorimetrischen Bestimmung des Urans abgetrennt werden muß.

¹ *Talanta* (London) **2**, 380–382 (1959). Techn. Hochschule, Wien (Österreich).

LISELOTT JOHANNSEN

Silicium. Bei vorsichtigem Aufschluß mit Flußsäure kann Silicium ohne Verlust *photometrisch als Molybdatokieselsäure* bestimmt werden, wie F. J. LANGMYHR und P. R. GRAFF¹ in umfangreichen Versuchsreihen feststellen. Eichreihen von Kieselsäure, die mit Soda aufgeschlossen wurden oder vorgegebene Mengen, die in Flußsäure gelöst wurden, ergeben bei gleichen Mengen gleiche Extinktionen und lineare Eichgeraden. Auch bei kurzer Erwärmung bis auf 100° C sind noch keine merklichen Verluste an Kieselsäure festzustellen. Zur Aufstellung der photometrischen Eichreihe beim Aufschluß mit Flußsäure gibt man die Probe (100 mg SiO_2) in einen 300 ml-Kunststoffbecher, feuchtet mit einigen Tropfen Wasser an und fügt 5 ml 40%ige Flußsäure hinzu. Nach dem Lösen versetzt man mit 200 ml 25%iger Aluminiumchloridlösung, überführt in einen 500 ml-Meßkolben und füllt zur Marke auf. Von dieser Standardlösung pipettiert man abgemessene Mengen in einen 300 ml-Kunststoffbecher, gibt 10 ml 10%ige Ammoniummolybdatlösung hinzu, füllt auf etwa 90 ml mit Wasser auf und läßt den Becher nach Einstellung auf pH $1,0 \pm 0,5$ 3 Std im kochenden Wasserbad stehen. Dann wird die Lösung im 100 ml-Meßkolben aufgefüllt und die Extinktion bei 415 nm gegen eine Blindprobe gemessen.

¹ *Anal. chim. Acta* (Amsterdam) **21**, 334–339 (1959). Univ. Oslo, Blindern (Norwegen).

H. SPECKER

Zur spektralphotometrischen Bestimmung von Germanium eignet sich nach O. B. SKAAR und F. J. LANGMYHR¹ *1,1'-Dianthrimid*. Dieses Reagens bildet in konz. Schwefelsäure mit Germanium einen blaugrünen 1:1-Komplex, dessen Absorptionsmaximum bei 660 nm liegt. Die Extinktionsmeßwerte folgen nicht dem Beerschen Gesetz. Sie erreichen ihren Maximalwert nach 16stündigem Erhitzen der Lösungen auf 70° C. Längeres oder stärkeres Erhitzen verursacht zu niedrige Werte. Die Extinktionen sind außerordentlich empfindlich gegen Schwankungen des Wassergehaltes der Lösungen. Das Germanium reagiert nur zu einem kleinen Teil (etwa 10% der vorgelegten Menge) mit dem Reagens; bei unzureichender Reagensmenge werden kaum verminderte Extinktionen gemessen. Ein großer Reagensüberschuß läßt sich wegen der hohen Blindwertextinktion nicht anwenden. Erfahrungen an praktischen Analysenfällen werden nicht mitgeteilt.

¹ *Anal. chim. Acta* (Amsterdam) **21**, 370–374 (1959). Univ. Oslo, Chem. Inst. A, Blindern (Norwegen).

H. HARTKAMP

Die Mitfällung von Zirkonium bei der Fällung von Cer(III)-oxalat „aus homogener Lösung“ untersuchen V. P. ŠVEDOV, N. A. PAVLOVA und M. I. BULATOV¹ mit Hilfe der radioaktiven Isotope ⁹⁵Zr und ¹⁴⁴Ce und geben an, daß es sich hierbei um einen Adsorptionsvorgang handelt. Bei steigender Salpetersäurekonzentration werden geringere Mengen Zirkonium mitgefällt. Bei steigenden Zirkoniumgehalten in der Lösung steigt auch die absolute Menge des mitgefällten Ions, der prozentuale Anteil jedoch (bezogen auf die insgesamt vorhandene Menge Zirkonium) sinkt. Die Löslichkeiten von Cer(III)-oxalat in Salpetersäure wechseln der Konzentration werden bestimmt.

¹ Ž. anal. Chim. 14, 571—573 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Technol. Inst. „Lensovet“, Leningrad (UdSSR). H. WUNDERLICH

UV-Spektralphotometrische Wismutbestimmung mit Perchlorsäure. Im UV-Absorptionsspektrum perchlorsaurer Wismutsalzlösungen tritt bei 222 nm ein Absorptionsband auf, das von Y. YAMAMOTO¹ zur spektralphotometrischen Bestimmung kleiner Wismutgehalte (0—15 bzw. 0—70 ppm) ausgenutzt wird. Die Höhe der Bande nimmt mit sinkenden p_H-Werten (< p_H 3) stark zu, erreicht ihren Maximalwert in n perchlorsaurer Lösung und nimmt bei größeren Perchlorsäurekonzentrationen allmählich wieder ab. Dabei treten beiderseits des Maximums, bei 210 und 234 nm, isosbestische Punkte auf, als deren Ursache der Verf. ein Gleichgewicht zwischen Wismut-aquoionen und Wismut-hydroxokomplexen ansieht. Die in n Perchlorsäure bei 222 nm gemessenen Extinktionen befolgen das Beersche Gesetz im Konzentrationsbereich von 0—15 ppm Bi (Anm. d. Ref.: Aus den Angaben des Verf. errechnet sich die Molarextinktion zu $\epsilon_{222} = 11000 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$); das gleiche gilt für Wismutgehalte von 40—70 ppm, die bei 232 nm im Differentialverfahren gegen Lösungen mit 40 ppm Wismut bestimmt werden. Die Meßwerte haben einen kleinen negativen Temperaturkoeffizienten (0,0009/°C). Ihre Streuung bewirkt einen relativen Fehler von 0,11—0,18%. Mangan, Nickel und Kobalt stören nicht, Aluminium stört nur bei großen Gehalten. Kleine Eisenkonzentrationen (1 ppm) verursachen starke Abweichungen, auch Zinn(IV) und Antimon(V) stören erheblich. — Der Verf. benutzte für die optischen Messungen ein Beckman-Spektralphotometer, Modell DU.

¹ Jap. Analyst 8, 513—518 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Fac. Sci. Univ. Kyoto (Japan). H. HARTKAMP

Eine photometrische Methode der Vanadiumbestimmung, beruhend auf der Oxydation von Phenylanthranilsäure oder Salzen der Diphenylaminosulfonsäure durch 5wertiges Vanadium, beschreiben G. V. RABOVSKIJ, T. F. KUZNECOVA und V. A. BELONOGOVA¹. Die 0,1—1,0 mg V enthaltende Probe wird in 30 ml Königswasser gelöst und mit 20 ml Schwefelsäure (1:1) abgeraucht. Dann versetzt man mit 20—30 ml Wasser und 1—2 Tr. Wasserstoffperoxyd (zur Oxydation eventuell vorhandenen Chroms), erwärmt zum Sieden, filtriert und wäscht das Filter mehrfach mit heißem Wasser. Filtrat und Waschwässer werden mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. 10 ml dieser Auffüllung werden in einem 50 ml-Meßkolben tropfenweise mit 0,1 n KMnO₄-Lösung versetzt, bis die auftretende Rosafärbung länger als 5 min bestehen bleibt. Die Lösung wird durch Zugabe von 0,05 m Natriumnitritlösung (+ 1 Tr. Überschuß) entfärbt und mit 0,5 g Harnstoff versetzt. Dann gibt man 5 ml Phosphorsäure (4:1) hinzu, füllt mit Schwefelsäure (1:1) fast bis zur Marke auf, versetzt mit 8—10 Tr. 0,1% iger Phenylanthranilsäurelösung und füllt mit Schwefelsäure (1:1) vollständig zur Marke auf. Die Extinktion der roten Lösung wird innerhalb 5 min photometrisch unter Verwendung eines Grünfilters gegen einen Ansatz ohne Indicatorzugabe bestimmt und an Hand einer Eichkurve hieraus der Gehalt an Vanadium ermittelt. Die Methode steht an Genauigkeit anderen bisher üblichen

Methoden nicht nach, ist ihnen aber auf Grund der kurzen Analysendauer überlegen. Bei Gehalten zwischen 0,29 und 2,3% V in Stahlproben betrug der Fehler maximal 5,8% (relativ). Fe, U, Cr³⁺ und Ni stören nicht, auf Abwesenheit oxydierender Bestandteile ist jedoch zu achten, ebenso müssen die verwendeten Säuren zuvor mit KMnO₄, NaNO₂ und Harnstoff behandelt werden.

¹ Ž. anal. Chim. **14**, 578—580 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.)

H. WUNDERLICH

Die Verteilung der ¹⁸O-Isotope im Kohlendioxyd bei der massenspektroskopischen Analyse von Proben, die ¹⁸O enthalten, nach der Methode von J. UNTERZAUCHER¹ (Verbrennung mit C zu CO und Oxydation des CO mit I₂O₅ zu CO₂) hat bei Proben, die mehr als 10% an ¹⁸O enthalten, Bedeutung für die Richtigkeit des Analysenergebnisses, berichten W. G. MILLER und L. ANDERSON². Die Verf.² zeigen im Original, daß die ¹⁸O-Isotope nicht statistisch auf beide³ Sauerstoffatome des CO₂, sondern nur auf eines⁴ verteilt sind, weil der Reaktionsmechanismus der Oxydation des CO zum CO₂ am I₂O₅ keine Verteilung der ¹⁸O-Atome auf beide Sauerstoffatome des CO₂ zuläßt. Im Original ist die auf dieser Erkenntnis beruhende Berechnungsmethode zur Ermittlung des ¹⁸O-Gehaltes der Proben aus den Peaks im Massenspektrum bei den Massen 44 und 46 beschrieben.

¹ Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 391 (1940). — ² Analyt. Chemistry **31**, 1668—1669 (1959). Univ. Madison, Wis. (USA). — ³ DENNEY, D. B., u. M. A. GREENBAUM: J. Amer. chem. Soc. **79**, 979 (1957). — ⁴ BENDER, M. L., u. K. C. KEMP: J. Amer. chem. Soc. **79**, 111, 116 (1957). — DOERING, W. VON E., u. E. DORFMAN: J. Amer. chem. Soc. **75**, 5595 (1953).

KLAUS BRODERSEN

Peroxydisulfat. Zum mikrokristalloskopischen Nachweis von Peroxydisulfationen verwenden A. S. BABENKO und E. P. OPANASENKO¹ *N*(*m*-methoxyphenyl)- β -naphthochinaldinchlorid (I). Der auftretende kristalline Niederschlag ist spezifisch für S₂O₈²⁻-Ionen, wenn durch geeignete Reaktionen die störenden Anionen Cr₂O₇²⁻, [Fe(CN)₆]³⁻, MnO₄⁻, I⁻, SCN⁻, NO₃⁻ und ClO₄⁻ beseitigt werden. — *Ausführung.* 1 Tr. der schwach essigsäuren Probelösung wird mit 1—2 Tr. 1%iger Wasserstoffperoxydlösung und nach Reduktion der Dichromat- und Permanganationen mit 1—2 Tr. einer gesätt. Silberacetatlösung versetzt. Der ausfallende Niederschlag wird abzentrifugiert und die klare Lösung mit 1 Tr. einer 2—2,5%igen wäßrigen Lösung von I (Herstellung vgl. Original) versetzt. Bei Gegenwart von Peroxydisulfationen bildet sich ein Niederschlag von feinen, zum Teil verfilzten Nadelchen. Nach dieser Methode lassen sich noch 5 μ g S₂O₈²⁻ neben der 50fachen Menge der aufgeführten Anionen nachweisen. Ebenso lassen sich noch 5 μ g NO₃⁻ neben der 150fachen Menge NO₂⁻ nachweisen. Die Nachweisgrenzen und Grenzverdünnungen für die Reaktion mit I sind: S₂O₈²⁻: 0,01 μ g/1: 2 $\cdot$ 10⁶; I⁻: 0,12 μ g/1: 8 $\cdot$ 10³; SCN⁻: 0,05 μ g/1: 1,8 $\cdot$ 10⁴; NO₃⁻: 0,06 μ g/1: 1,6 $\cdot$ 10⁴; ClO₄⁻: 0,01 μ g/1: 2 $\cdot$ 10⁶.

¹ Ukrain. chim. Ž. **25**, 650—653 (1959) [Russisch]. Staatl. Univ., Černovic (UDSSR).

H. WUNDERLICH

Die maßanalytische Bestimmung von Peroxydisulfaten mit Hydrochinon beschreiben O. ROTTOVÁ und J. ŽYKA¹. Die Reaktion läßt sich nur dann analytisch verwerten, wenn Silbernitrat als Katalysator zugegen ist und Hydrochinonlösung im Überschuß zugesetzt wird. — *Arbeitsvorschrift.* Die 10—50 mg Peroxydisulfat enthaltende Probe wird in 10 ml Wasser gelöst und mit 0,5—1 ml 0,25%iger Silbernitratlösung, 5 ml 20%iger Schwefelsäure und 5—10 ml 0,1 n (gegen Kaliumdichromat eingestellter) Hydrochinonlösung versetzt. Nach dem Erhitzen bis fast zum Sieden, Abkühlen auf Raumtemperatur und Zugabe einiger Tropfen Ferroinlösung wird mit 0,1 n (gegen Hydrochinonlösung eingestellter) Cer(IV)-sulfatlösung

bis zum Farbumschlag titriert. — Das Verfahren liefert im Vergleich mit der jodometrischen Bestimmung von 10–60 mg $S_2O_8^{2-}$ selbst bei Gegenwart von 20 mg SO_4^{2-} , 60 mg Cl^- , 20 mg Br^- , 5 mg PO_4^{3-} , 5 mg NO_3^- und 20 mg ClO_3^- Ergebnisse mit einer mittleren Abweichung von $\pm 0,17\%$. Peroxyde stören. Das Aufkochen vor der Rücktitration darf nicht unterbleiben, da die Reduktion sonst mehrere Stunden in Anspruch nimmt.

¹ Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 2809–2811 (1959). Univ. Prag (ČSR).

R. ELLMER

Zur Trennung von Selen und Tellur beschreibt V. I. PLOTNIKOV¹ ein Verfahren, welches darauf beruht, daß in stark ammoniakalischen Lösungen ($p_H > 8$) Selen(VI) von ausfallendem Eisen(III)-hydroxyd nicht mitgefällt wird, während Tellur(VI) vollständig mitgefällt wird. Einige der mitgeteilten Ergebnisse sind in der Tabelle aufgeführt:

Tabelle

Gegeben mg		Gefunden im Niederschlag			
		Te		Se	
Te	Se	mg	%	mg	%
15,0	5,0	14,97	99,8	0,07	1,46
5,0	5,0	4,99	99,7	0,06	1,22
0,1	5,0	0,10	100,0	0,05	0,94
0,1	50,0	0,099	99,9	0,60	1,20
0,02	200,0	0,02	100,0	2,70	1,35

Die Gehaltsbestimmung im Niederschlag und in den Filtraten erfolgte radio-metrisch unter Verwendung von radioaktiven Isotopen der beiden Elemente.

¹ Ž. anal. Chim. **14**, 595–597 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Allunions-Inst. f. Buntmetalle, Ust-Kamenogorsk, UdSSR.

H. WUNDERLICH

Die Bestimmung von Spuren Selen, Phosphor und Eisen kann man nach einigen von H. GUBSER¹ angegebenen Vorschriften vornehmen. — 1. *Selenbestimmung mit asymmetrischem Diphenylhydrazin*. 50 mg der (organischen) Proben-substanz werden im 500 ml-Schöniger-Kolben in reinem Sauerstoff verbrannt und die Verbrennungsgase in 15 ml Wasser absorbiert. Zur Entfernung störender Verbrennungsprodukte versetzt man die Lösung mit 5 ml 10%iger Oxalsäurelösung und erhitzt 10 min lang auf dem siedenden Wasserbad. Nach Abkühlung filtriert man in einem 100 ml-Schüttelzylinder, gibt 10 ml 5 n Salzsäure hinzu, verdünnt zu 70 ml und versetzt mit 5 ml Reagenslösung (siehe unten). Dann schüttelt man durch und läßt die Lösung 45 min lang stehen. Der dabei entstehende violette Farbstoff wird anschließend mit 20 ml Chloroform extrahiert und der Extrakt nach 1 Std bei 550 nm photometriert. Auf diese Weise lassen sich 1–50 µg Selen bestimmen. — Die *Reagenslösung* stellt man her durch Ansäuern von 100 ml einer 1%igen, wäßrigen Lösung von asymmetrischem Diphenylhydrazin mit 1 ml 0,1 n Salzsäure, Zusatz von 5 ml 20%iger Wasserstoffperoxydlösung und anschließendem Erwärmen während 30 min auf 50° C. — 2. *Phosphorbestimmung*. Der Probenaufschluß wird in einem mit 15 ml 1 n Schwefelsäure beschickten Schöniger-Kolben durch Verbrennung mit Sauerstoff vorgenommen. Die resultierende Lösung wird mit 5 ml Ammoniummolybdatlösung versetzt [$5 \text{ g } (NH_4)_6 Mo_7 O_{24} \cdot 4 H_2 O + 60 \text{ ml Wasser} + 40 \text{ ml } 5 \text{ n Schwefelsäure}$], die dann entstehende Molybdatophosphorsäure mit 25 ml eines Gemisches aus tert.-Amylalkohol und Äther (3:1) extrahiert

und mit frisch bereiteter Zinn(II)-Lösung reduziert ($10 \text{ g SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 25 \text{ ml konz. Salzsäure}$, mit dem 200fachen Volumen n -Schwefelsäure verdünnen). Man mißt die Extinktion der Molybdänblaulösung nach 1 Std bei 625 nm. Bestimmbar sind $0,2\text{--}20 \mu\text{g}$ Phosphor. — 3. Zur Eisenbestimmung schließt man die Substanz (höchstens 1 g) im Porzellantiegel durch vorsichtiges Erhitzen mit der 4fachen Menge Magnesiumnitrat-hexahydrat und anschließendes Erhitzen mit 3 ml Salpetersäure auf, löst den Tiegelinhalt in 8 ml 5 n Salzsäure, stumpft mit Natriumhydrogencarbonat ab und verdünnt zu 50 ml. Ein aliquoter Anteil mit höchstens $100 \mu\text{g}$ Eisen wird im 50 ml-Kolben mit 10 ml 25%iger Natriumcitratlösung, 2 ml 1%iger Hydrochinonlösung und 4 ml 0,25%iger o -Phenanthrolinlösung versetzt, zur Marke verdünnt und nach 2 Std bei 490 nm photometriert. 2–100 ppm Eisen lassen sich so in 1 g Einwaage bestimmen. — Im 2. Teil seiner Arbeit behandelt der Verf. in allgemeiner Form die Anwendung der Papierchromatographie und der Dünnschichtchromatographie zur Lösung analytischer Aufgaben in der Farbenchemie und weist an Hand einiger Beispiele auf die Grundzüge der Arbeitstechnik hin.

¹ Chimia (Aarau) **13**, 245–248 (1959). CIBA-A.-G., Basel (Schweiz).

H. HARTKAMP

Zur Bestimmung von freiem Jod in wäßrigen Jodbromidlösungen kann nach E. SCHULEK und K. BURGER¹ die früher² zur Bestimmung von freiem Brom in wäßrigen BrCl-Lösungen verwendete Methode dienen. Man behandelt also die zu untersuchende Lösung mit HCN-Überschuß. Dabei entsteht aus JBr Jodecyan und Bromion, während freies Jod unter Bildung von Jodecyan und Jodion reagiert. JCN und der Überschuß an HCN werden aus der schwach sauren Lösung durch ein inertes Gas oder durch Kochen ausgetrieben. Die dem freien Jod äquivalente Menge Jodid bleibt in der Lösung und wird bestimmt, indem man die auf $\text{pH } 2$ gebrachte Lösung mit frisch gesätt. Chlorwasser bis zur Hellgelbfärbung versetzt, nach 10 min mit 10 ml 2 n Natronlauge alkalisch macht und 2 ml 5%ige KCN-Lösung zufügt. Man läßt weiter 15 min stehen und bestimmt dann das mit Chlor entstandene Jodat auf übliche Art. — Mit Hilfe dieser Bestimmungsmethode zeigen die Verf., daß Jodbromid in wäßriger 0,1 n Lösung zu etwa 1% homolytisch in J_2 und Br_2 zerfallen ist. Dieser Bromanteil wird für die bromierende Wirkung von JBr (z. B. gegenüber Antipyrin) verantwortlich gemacht. Zusatz von freiem Jod unterdrückt die homolytische Dissoziation, JBr wirkt dann ausschließlich jodierend.

¹ Talanta (London) **2**, 322–325 (1959). Univ. Budapest (Ungarn). — ² SCHULEK, E., u. K. BURGER: Talanta (London) **2**, 280 (1959); vgl. diese Z. **173**, 353 (1960).

A. KURTENACKER

Eisen. Eine direkte chelatometrische Eisen(III)-bestimmung beschreiben F. VYDRA, R. PŘIBIL und J. KÖRBL¹. Als Indicator wird Xylenolorange benutzt, das mit Eisen(III) einen stabilen violettblauen Komplex bildet. Durch Zusatz von Eisen(II) zu der zu titrierenden Lösung wird die übliche Verdrängungsreaktion im Endpunkt durch einen Redoxvorgang ersetzt und dadurch eine sehr scharfe Anzeige erreicht. Al^{3+} stört erst bei erhöhter Temperatur, Zr^{4+} muß mit F^- maskiert werden. Von den anderen üblichen Kationen müssen Cu^{2+} , Bi^{3+} und Ti^{3+} vorher entfernt werden. Die Standardabweichung beträgt $\pm 0,07 \text{ mg Fe}$. — **Arbeitsvorschrift.** Die abgemessene und mit Salpetersäure auf $\text{pH } 1\text{--}1,5$ angesäuerte Probelösung wird mit einigen Tropfen 0,5%iger Xylenorangefärbung versetzt und eine inerte Atmosphäre im Titrationskolben hergestellt (N_2 oder CO_2). Anschließend werden etwa 2 g Eisen(II)-sulfat mit bekanntem Fe^{II} -Gehalt zugegeben und unter ständigem Durchleiten des Schutzgases wird mit 0,05 m ÄDTA-Lösung titriert. Die ursprünglich blauviolette Farbe der Lösung geht im Umschlagspunkt in Reingelb

über. Bei einer großen Fe^{III} -Konzentration wird infolge der Eigenfarbe des Fe^{III} -Chelates die Lösung kurz vor dem Endpunkt orange gefärbt. Bei erhöhter Temperatur ($\sim 60^\circ \text{C}$) ist der Umschlag unter Verwendung der gleichen Fe^{II} -sulfatmenge schärfer als bei Zimmertemperatur.

¹ Talanta (London) **2**, 311—314 (1959). Tschechoslov. Akad. Wiss. und Forschungsinst. Pharmaz. Biochem. Prag (ČSR). R. HÖNIGSCHMID-GROSSICH

Die selektive Extraktion von Eisen(III) mit Thenoyltrifluoracetone



in Xylol aus stark salpetersauren wäßrigen Lösungen beschreiben F. L. MOORE, W. D. FAIRMAN, J. G. GANCHOFF und J. G. SURAK¹ zur *Abtrennung von radioaktivem Eisen aus Reaktorlösungen*. — Zur Durchführung der Extraktion fügt man zu einem aliquoten Teil der Probe 20 mg gelöstes Eisen(III) als Träger, fällt mit konz. Ammoniak, zentrifugiert, wäscht mit 15 ml 1 m Ammoniaklösung nach und löst nach Entfernen der überstehenden Flüssigkeit den Niederschlag in 3 ml konz. Salpetersäure. Dann gibt man 10 ml 10 m Salpetersäure und 1,3 ml 30—35%iges Wasserstoffperoxyd hinzu, überschichtet mit 15 ml einer 0,5 m Thenoyltrifluoracetone-Lösung in Xylol und schüttelt 5 min. Nach sorgfältiger Entfernung der wäßrigen Phase wird die organische Phase noch 2 mal mit je 15 ml 4 m Salpetersäure in 3%iger Wasserstoffperoxydlösung 1 min gewaschen und daran anschließend 4 mal 1 min mit 15 ml einer Mischung aus 0,25 m Salpetersäure und 0,25 m Flußsäure. Dann schüttelt man die organische Phase bis zur völligen Entfärbung mit 5 ml konz. Salzsäure zurück. Die Ausbeute, die für radioaktives Eisen-59 mehrfach überprüft wurde, beträgt nach diesem Verfahren 70—80%. Der Trennfaktor von den Elementen Nb, Zr, Eu, Ru, Cs, Ba, Pa, Sb, Co, J, Cr, Mn, Hf, U und Th beträgt 10^4 — 10^6 , wie durch Zugabe von radioaktiven Isotopen der angegebenen Elemente bestimmt wurde. Nur die quantitative Abtrennung des Zinns gelingt nach dem beschriebenen Verfahren nicht; sie kann aber durch eine Fällung mit Natronlauge an Stelle von Ammoniak um eine Zehnerpotenz verbessert werden.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 1148—1151 (1959). Oak Ridge Nat. Lab. Tenn. u. Marquette Univ., Milwaukee, Wis. (USA). H. SPECKER

Die Anzahl koordinativ gebundener Solvensmolekeln und die Formel von Eisen(III)-thiocyanat in organischen Lösungsmitteln bestimmen H. SPECKER und E. JACKWERTH¹. An das Eisen(III)-thiocyanat lagern sich 3 Molekeln Tributylphosphat (TBP), wie nach einem Verfahren von H. A. L. McKAY² und nach einem modifizierten Verfahren der kontinuierlichen Variation³ bestimmt wurde. Man muß demnach der extrahierten Verbindung die Formel $\text{Fe}_n(\text{SCN})_{3n} \cdot (\text{TBP})_{3n}$ zuschreiben. Alle bisherigen Messungen geben keine sichere Auskunft über die Größe von n . Mit $n = 1$ ergibt sich zwanglos die von Eisen bevorzugte Koordinationszahl 6. Die Verf. schließen daraus, daß das Eisen(III)-thiocyanat monomer extrahiert wird und der extrahierten Verbindung die Formel $\text{Fe}(\text{SCN})_3(\text{TBP})_3$ zukommt.

¹ Naturwissenschaften **46**, 446—447 (1959). Inst. f. Spektrochem. u. angew. Spektroskopie Dortmund-Aplerbeck. — ² Progr. Nucl. Energy, Ser. III, Proc. Chemistry **1**, 122 (1956); vgl. auch diese Z. **167**, 110 (1959). — ³ JACKWERTH, E., u. H. SPECKER: diese Z. **168**, 340 (1959). H. SPECKER

Kobalt. Die bekannte Mikrobestimmung von Kobalt mit β -Nitroso- α -naphthol und nachfolgender Extraktion mit Chloroform wird von W. NIELSCH¹ nochmals untersucht. Zur Aufstellung der Eichkurve werden entsprechende Mengen Kobalt im 100 ml-Schütteltrichter mit 20 ml 40%iger Natriumcitratlösung versetzt und

mit 2 n Salzsäure auf pH 3–4 eingestellt. Nach Zugabe von 1 ml 30%iger Wasserstoffperoxydlösung werden 4 ml Reagenslösung (1 g β -Nitroso- α -naphthol in 100 ml Eisessig gelöst, mit 1 g Aktivkohle geschüttelt und filtriert) zugefügt; dann wird die Lösung 30 min auf einer Schüttelmaschine intensiv geschüttelt. Durch diesen Schüttelvorgang wird die früher vorgeschriebene Wartezeit von 24 Std auf 30 min herabgesetzt. Anschließend gibt man 25 ml Chloroform hinzu und extrahiert 30 sec unter kräftigem Schütteln. Die Chloroformphase wird dann noch einmal mit 20 ml 2 n Salzsäure und 2 mal mit 20 ml 2 n Natronlauge je 1 min gewaschen. Man mißt die Extinktion nach Filtration durch ein Schwarzbandfilter gegen eine gleichartig behandelte Blindprobe (Filter S 38 E; Photometer Elko II) in 2 cm-Küvetten. Es können nach Angaben des Verf. weniger als $0,12 \mu g$ Kobalt/ml in der wäßrigen Phase quantitativ mit Chloroform extrahiert werden. Das Beersche Gesetz ist nach den Tabellen nicht erfüllt. Die vom Verf. dafür angegebene Erklärung der nicht ausreichenden Monochromasie der Meßstrahlung scheint dem Referenten wegen des sehr breiten Absorptionsbandes zweifelhaft. Störungen durch andere Elemente werden nicht mitgeteilt.

¹ Mikrochim. Acta (Wien) 1959, 725–734. Mannheim, Karl-Reiss-Platz.

H. SPECKER

Über eine radiometrische Methode zur Bestimmung kleiner Kobaltmengen mit Kaliumhexacyanoferrat(II) berichten D. I. ERISTAVI, F. I. BROUČEK und T. A. CIVCIVADZE¹. Bei der Titration kleiner Co-Mengen (0,6–0,8 mg Co) mit 0,004 m $K_4Fe(CN)_6$ -Lösung fällt das Kobalt quantitativ aus und der Äquivalenzpunkt entspricht einem Niederschlag von der Zusammensetzung $K_4Co_{10}[Fe(CN)_6]_6$. Zur Titration wird die mit ^{60}Co markierte Kobalt(II)-sulfatlösung mit steigenden Mengen Kaliumhexacyanoferrat versetzt. Nach jedem Zusatz wird der entstandene Niederschlag abzentrifugiert und die Aktivität der überstehenden Lösung gemessen. Die Auswertung erfolgt entweder graphisch, indem man den geradlinigen Teil der Kurve „Aktivität-ml $K_4Fe(CN)_6$ “ auf die Aktivitätsrate 0 extrapoliert, oder rechnerisch mit Hilfe der von A. LANGER² angegebenen Formeln. Da der Niederschlag in sehr sauren Medien löslich ist, bringt man die Analysenlösung mit Ammoniumacetat auf pH 5–5,5. Auf diese Weise lassen sich 0,6 mg–0,8 mg Co mit Fehlern von rund $\pm 7\%$ bestimmen. Anwesendes Nickel wird vor der Co-Bestimmung mit Dimethylglyoxim entfernt.

¹ Ž. anal. Chim. 14, 631–633 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Grusinisches polytechn. Inst. Tiflis. — ² Analyt. Chemistry 22, 1288 (1950); vgl. diese Z. 135, 278 (1952).

O. GAUTSCH

Die Extraktion von Kobaltrhodanid mit organischen Lösungsmitteln und Gemischen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der wäßrigen Phase ist Gegenstand einer Untersuchung von N. SUZUKI und S. MUROI¹. Die H-Ionenkonzentration ist bei gleicher Ammoniumrhodanidkonzentration praktisch ohne Einfluß. Bei sehr hohen Rhodanidkonzentrationen ($> 2,5$ m) nimmt die Extraktion ab. Die Anwesenheit von Salzen, z. B. Kaliumchlorid erhöht den Extraktionskoeffizienten. Die bekannte Zunahme der Extraktion mit Isoamylalkohol bei Zugabe von Aceton wird bestätigt; allgemein wird der Verteilungskoeffizient mit Lösungsmittelgemischen wie Äther-Alkohole und Ketone-Alkohole im Verhältnis 3:1 gegenüber einzelnen Lösungsmitteln stark verbessert. Verff. führen dieses Ergebnis auf eine bevorzugte Bildung des extrahierbaren Komplexes zurück. Die Untersuchungen wurden mit Kobalt-60 durchgeführt.

¹ Jap. Analyst 8, 287–292 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Fac. Sci. Tohoku Univ. (Japan).

H. SPECKER

Die Bestimmung von Nickel mit α,β -Dioximinoacetoacetanilid beschreiben J. S. DAVE und A. M. TALATI¹. — *Arbeitsvorschrift*. Ein aliquoter Teil der das Nickel als Chlorid enthaltenden Lösung wird auf etwa 200 ml verdünnt und erwärmt. Dann wird eine ausreichende Menge einer 1%igen alkoholischen Lösung des Reagenses (siehe unten) zugegeben und der pH-Wert auf 7–8 eingestellt. Die gelborange Fällung wird 1 Std auf dem Wasserbad erwärmt und durch einen Glasfitertiegel filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 110–120° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Umrechnungsfaktor auf Ni ist 0,1176. — Das Reagens wird aus Acetoacetanilid hergestellt². — Für 90 mg Ni wird 1 g Reagens verwendet. Der Niederschlag entspricht der Zusammensetzung $\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_3)_2$. Vollständig wird die Fällung nur innerhalb des pH-Bereiches 6,2–8,6.

¹ J. Indian chem. Soc. **36**, 302–304 (1959). Univ. Baroda (Indien). — ² DAVE, J. S., u. A. M. TALATI: Current Sci. **26**, 326 (1957). R. ELLMER

Palladium. Von der Theorie der analytisch aktiven funktionellen Gruppen ausgehend, schlagen G. POPA, D. NEGOIU und Gh. BAIULESCU¹ 2 neue Reagentien zur colorimetrischen Bestimmung von Palladium(II) vor, nämlich *Tropäolin 00* [Diphenylamino-4-azo-1)-benzol-4'-sulfonat](I) und *Tropäolin 0* [2,4-Dihydroxy-azobenzol-4'-sulfonat](II). Der mit I entstehende Farbkomplex besitzt ein Absorptionsmaximum bei 496 nm. 2,5–39,3 μg Pd/ml können in Gegenwart der bis zu 2fachen Mengen Platin bestimmt werden. Mit II können bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums (533 nm) 0,6–9,8 μg Pd/ml bestimmt werden, wobei selbst die 240fache Menge Platin nicht stört. Reagens II gehört zum Typ B der

X

Pd-Reagentien² ($\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$; X = OH, COOH). In dieser Richtung sollte sich also nach Meinung der Verff. die Suche nach weiteren Reagentien mit erhöhter Empfindlichkeit und Spezifität bewegen. — *Ausführung*. Man versetzt Probe und Vergleichslösung mit 4 ml 0,01%iger äthanolischer I-Lösung und 1 ml 2%iger Natriumacetatlösung, ergänzt mit Äthanol auf 10 ml und mißt mit dem Pulfrich-Photometer unter Verwendung des Filters M_{50} . Reagens II wird in 0,05%iger wäßriger Lösung ohne Acetatzusatz angewandt. Zur Probe und Vergleichslösung kommen 2 ml Reagenslösung, ergänzt wird mit Wasser auf 10 ml, die Messung erfolgt mit Filter M_{53} .

¹ Studii Cercetări Chim. (Bucureşti) **7**, 73–78 (1959) [Rumänisch]. (Mit franz. Zus.fass.) Univ. Bukarest (Rumänien). — ² POPA, G., D. NEGOIU u. Gh. BAIULESCU: Ž. anal. Chim. **14**, 322 (1959); vgl. diese Z. **173**, 259 (1960). A. KURTENACKER

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Einen zusammenfassenden Bericht über die Direktmarkierung organischer Präparate mit ³H und ¹⁴C sowie die Messung der Radioaktivität derartiger Präparate mit Hilfe der Flüssigkeits-Scintillations-Spektrometrie gibt H. W. SCHARPEN-SEEL¹. Der Verf. beschreibt viele der bekannten Methoden zur Verbrennung und Aktivitätsmessung mit Zählrohren und Ionisationskammern. Besonders ausführlich und übersichtlich sind die Aktivitätsmeßmethoden mit Flüssigkeits-Scintillations-Spektrometern behandelt und kritisch gewürdigt.

¹ Angew. Chem. **71**, 640–646 (1959). Univ. Bonn.

KLAUS BRODERSEN

Zur Bestimmung des ^{14}C - und des ^3H -Gehaltes organischer Substanzen verwenden H. SIMON, H. DANIEL und J. F. KLEBE¹ die Verbrennungsmethode im Bombenrohr nach K. E. WILZBACH und W. Y. SYKES² in modifizierter Form. Die Verf. ¹ mischen Verbindungen, die nur C, H und O enthalten, mit Kaliumperchlorat, Substanzen, die noch Stickstoff, Halogen oder Schwefel enthalten, mit Kupferoxyd und Kaliumperchlorat, und Proben, die Alkali- oder Erdalkalisalze oder Carbonate sind, mit Vanadiumpentoxyd. Die Mischungen werden 40 min lang auf 650° C im vorher evakuierten, geschlossenen Rohr erhitzt. Zur Einwaage von 6–80 mg der Probe werden fein gepulvertes und getrocknetes Kaliumperchlorat (80 mg/10 mg Probe) bzw. noch 20–30 mg an Kupfer(II)-oxyd zugesetzt. Im übrigen verwenden die Verf. ¹ eine Apparatur, welche eine Kondensation des entstandenen $^{14}\text{CO}_2$ und $^3\text{H}_2\text{O}$ mit flüssiger Luft und eine Trennung der beiden Stoffe durch Destillation bei –70° C ermöglicht. Die Arbeitsweise ist im Original genau beschrieben. — Zur Messung der Radioaktivität des $^{14}\text{CO}_2$ bzw. $^3\text{H}_2\text{O}$ verwenden die Verf. im Proportionalbereich arbeitende Gaszählrohre aus Metall, die gegenüber den aus Glas gefertigten Zählrohren den Vorteil eines besseren Plateaus besitzen. Neben besserer mechanischer Stabilität sind Zählrohre aus vernickeltem Messing auch gegen Quecksilberdampf, der aus den Manometern in die Gase gelangt, resistent. Die Dicke des verwendeten Zählrohrdrahtes beträgt 0,1 mm; ein Kompromiß zwischen mechanischer Stabilität und elektrischen Zähleigenschaften. — Im Original sind Beispiele, welche die Genauigkeit der Methoden zeigen, eingehend beschrieben.

¹ Angew. Chem. **71**, 303–308 (1959). Techn. Univ. Berlin-Charlottenburg. —
² Science (Lancaster, Pa.) **120**, 494 (1954); vgl. diese Z. **149**, 296 (1956).

KLAUS BRODERSEN

Einen Tüpfelnachweis für organisch gebundenen Kohlenstoff beschreiben A. CALDAS und V. GENTIL¹. Sie erhitzen die trockene organische Verbindung mit Quecksilber(II)-amidochlorid oder einer Mischung von Quecksilberoxyd und Ammoniumchlorid, wobei sich Blausäure bildet; diese kann durch die blaue Farbe, die durch die Einwirkung des Gases auf ein mit Kupferacetat und Benzidinacetat angefeuchtetes Filtrierpapier entsteht, in kleinsten Mengen leicht nachgewiesen werden: $\text{HgNH}_2\text{Cl} + \text{C} \rightarrow \text{Hg} + \text{HCl} + \text{HCN}$. Erfassungsgrenze ist 1 µg Kohlenstoff. Die Methode ist auch auf schwefelhaltige Substanzen anwendbar. HgNH_2Cl ist weder hygroskopisch noch explosibel und leicht darzustellen. Es wurden ungefähr 50 organische Verbindungen untersucht. Nur bei Harnstoff war die Methode zu wenig empfindlich. Sie hat sich besonders bewährt beim Nachweis organischen Materials in Verdampfungsrückständen von Wasserproben. Versuche zum Nachweis organischer Staubpartikel werden noch gemacht. — *Ausführung.* In einem Reagensglas fügt man ein wenig feste oder flüssige organische Substanz zu einigen Zentigrammen HgClNH_2 oder zu einem Gemisch aus HgO und NH_4Cl (1:5), bedeckt das Glas mit einem Blatt Filtrierpapier, das mit dem Reagens angefeuchtet ist und erhitzt das Glas von oben beginnend nach unten. Bei positiver Reaktion erscheint ein blauer Fleck. — *Reagens.* Gleiche Mengen einer Lösung von 2,86 g Kupferacetat/l Wasser und eines Gemisches aus 675 ml einer bei Raumtemperatur gesätt. Benzidinacetatlösung und 525 ml Wasser werden kurz vor Gebrauch gemischt.

¹ Talanta (London) **2**, 220–222 (1959). Univ. Rio de Janeiro (Brasilien).

LISELOTT JOHANNSEN

Zur Bestimmung des ^{14}C - und des gesamten Kohlenstoffgehaltes stickstoffhaltiger organischer Präparate verwendet man nach D. L. BUCHANAN und B. J. CORCORAN¹ mit Vorteil die *Verbrennungsmethode im geschlossenen Rohr* von WILZBACH u. Mitarb.², weil bei nasser oder trockener Verbrennung Stickstoffoxyde entstehen, die eine Messung der ^{14}C -Aktivität stören³. Die Verf. haben die

ursprüngliche Methode² verbessert. — *Ausführung.* 5–10 mg der Probe werden im evakuierten und zugeschmolzenen Bombenrohr mit 1 g Reagens (siehe unten) 30 min auf 850° C erhitzt. Man zerschlägt dann wie üblich das erkaltete Rohr in einem evakuierten Apparat, der es erlaubt, das entweichende Kohlendioxyd zunächst in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle zu sammeln, den Partialdruck der Kohlensäure festzustellen und die ¹⁴C-Aktivität zu messen. — *Herstellung des Reagens.* Man erhitzt Kupferoxydpulver auf 850° C, trocknet Kupfer(II)-chloriddihydrat bei 150° C zum wasserfreien Salz und mischt 5 Teile Kupferoxyd mit je 1 Teil Mangandioxyd und wasserfreiem Kupfer(II)-chlorid.

¹ *Analyt. Chemistry* **31**, 1635–1638 (1959). Veterans Admin. Hosp. und Yale Univ., New Haven, Conn. (USA). — ² WILZBACH, K. E., u. W. Y. SYKES: *Science* **120**, 494 (1954); vgl. diese Z. **149**, 296 (1956). — ³ BUCHANAN, D. W., u. A. NAKAO: *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 2389 (1952). — CHRISTMAN, D. R., N. E. DAY, P. R. HANSELL u. R. C. ANDERSON: *Analyt. Chemistry* **27**, 1935 (1955); vgl. diese Z. **153**, 41 (1956). KLAUS BRODERSEN

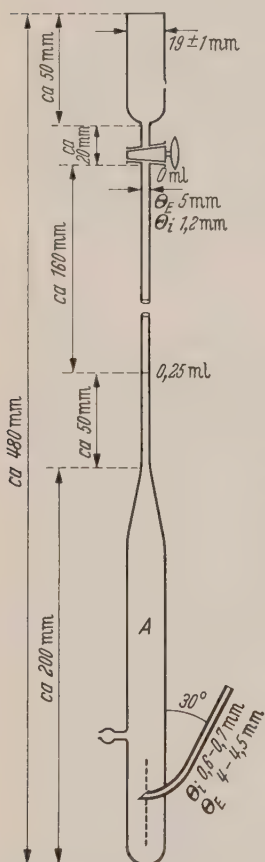


Abb. 1. Ultramikroazometer nach ABRAMSON und LAURENT

Zum qualitativen Nachweis von Stickstoff im Rahmen der C-H-Bestimmung benutzt E. ABRAMSON¹ die Oxydation von Diphenylamin durch NO₃⁻- und NO₂⁻-Ionen in schwefelsaurer Lösung, wobei Diphenylbenzidin gebildet wird. Zu diesem Zweck bringt man während einer C-H-Bestimmung zwischen 2 Absorber einen kleineren Absorber, der mit einer schwefelsauren Diphenylaminlösung gesätt. Aluminiumoxyd enthält. Die geringsten Spuren von Stickstoff zeigen sich beim Eintritt des Gases durch einen blauen Ring an. Störende Ionen, wie Vanadat, Molybdat, Wolframat, Chromat u.a., können vorher nach H. A. SUTER und P. H. SUTER² mit Na₂SO₃ reduziert werden. — Das *Reagens* wird folgendermaßen hergestellt: 200 mg Diphenylamin versetzt man mit 2 ml konz. Schwefelsäure, erwärmt leicht bis alles gelöst ist und füllt auf 20 ml auf. Die Lösung verreibt man in einem Mörser (7 cm Ø) mit kleinen Portionen von Aluminiumoxyd, bis man eine dickflüssige Masse erhalten hat und gibt zum Schluß noch etwas Silicagel zu. — Der *Absorber* wird wie folgt (im Sinne des einströmenden Gases) gefüllt: zunächst etwas Glaswolle, dann ~ 6 cm Reagensmasse, wieder Glaswolle, 2–3 cm Anhydron und schließlich nochmals Glaswolle.

¹ *Mikrochim. Acta* (Wien) **1959**, 770–771. Fac. Méd., Paris (Frankreich). — ² *Mikrochim. Acta* (Wien) **1956**, 1136; vgl. diese Z. **153**, 207 (1956). JOHANNA SEPP

Ein kleines Mikroazotometer für die Messung von 0,25 ml beschreiben E. ABRAMSON und J. LAURENT¹. Das Gerät (Abb. 1) ist mit einer Meßeinteilung versehen und ermöglicht rasche und sichere Bestimmung von geringen Spuren Stickstoff in 1–2 mg Substanz. Es handelt sich hierbei um ein modifiziertes Verfahren nach

PREGL-DUMAS. — *Arbeitsweise.* Man bringt in ein Verbrennungsrohr zwei gleiche Porzellanschiffchen von 20 mm Länge und 5 mm Breite. Das eine Schiffchen enthält die abgewogene Substanz (bedeckt mit Kobaltoxyd [Co₃O₄]), das zweite

Schiffchen enthält nur Kobaltoxyd. Man verbindet mit dem Azotometer und verbrennt (CO_2 -Strom: 2 Blasen/sec). Die Verbrennung dauert 5 min. Zur Kontrolle werden mehrere Analysen hintereinander ausgeführt, darunter auch eine mit einer nicht N-haltigen Substanz (Salicylsäure). Die erhaltenen Resultate weichen nur 0,1 bis 0,2% von der Theorie ab.

¹ Mikrochim. Acta (Wien) 1959, 786—791. Fac. Méd., Paris (Frankreich).

JOHANNA SEPP

Zwei Methoden zur Halbmikrobestimmung von Phosphor und Silicium in organischen Verbindungen geben T. R. F. W. FENNELL und J. R. WEBB¹ an. Es wird mit Salpetersäure/Schwefelsäure bzw. mit Natriumperoxyd aufgeschlossen. — Beim *sauren Aufschluß*² kann das niedergeschlagene SiO_2 von der phosphathaltigen Lösung quantitativ durch eine Glasfilternutsche (Porosität 4) abfiltriert werden. Der Niederschlag wird dann mit Salpetersäure (1:1) und anschließend mit Alkohol gewaschen, bei 100° C im Vakuum getrocknet und im Exsiccator abkühlen gelassen und ausgewogen. Ein aliquoter Teil des noch Wasser enthaltenden, nicht gewichtskonstanten SiO_2 wird nun in einen Platintiegel eingewogen und dort bis zur Gewichtskonstanz auf helle Rotglut erhitzt. — Den in einer Mikrobombe durchgeführten *Aufschluß mit Natriumperoxyd* sehen die Autoren als universellere Methode an: Nach dem Aufschluß wird die Säure gelöst, zur Trockne gedampft, bei 110° C getrocknet, mit Salzsäure befeuchtet und nochmals bei 110° C getrocknet. Dann wird mit heißem Wasser ausgelaugt, gewaschen und in den vereinigten Filtraten Phosphor nach FENNELL, ROBERTS und WEBB³ bestimmt. Die festen Rückstände werden quantitativ in einen Platintiegel übergeführt, verascht, ausgewogen, mit Fluorwasserstoff wird das SiO_2 entfernt und nach dem Trocknen und erneuter Auswaage der Si-Gehalt aus der Differenz berechnet. Bei Anwesenheit von Fluor muß nach dem Aufschluß Borsäure zugesetzt werden.

¹ Talanta (London) 2, 389—391 (1959). Royal Aircraft Establ., Farnborough, Hants. (England). — ² BELCHER, R., u. A. L. GODBERT: Analyst 66, 184 (1941). —

³ FENNELL, T. R. F. W., M. W. ROBERTS u. J. R. WEBB: Analyst 82, 639 (1957); vgl. diese Z. 163, 203 (1958).

E. BAYER

Die Bestimmung von Sauerstoffisotopen nach H. DAHN, H. MOLL und R. MENASSÉ¹ ist anwendbar bei *organischen Verbindungen* mit dem Sauerstoffisotop ^{18}O in funktionellen Gruppen, welche mit *o*-Phenylendiamin unter Wasseraustritt reagieren. Das austretende H_2^{18}O setzt sich mit beigegebenem, unmarkiertem CO_2 ins Gleichgewicht, wobei ^{18}O auf H_2O und CO_2 gleichmäßig verteilt wird. Das hierbei entstehende C^{18}O_2 wird massenspektrographisch bestimmt. Mit Phenylendiamin-hydrochlorid reagieren unter Wasseraustritt: *primäre, sekundäre, tertiäre Alkohole, Enole, Aldehyde, Ketone, Säuren, Säureanhydride, Säureamide, Ester, Lactone*, einige *Brenzcatechinderivate* (z. B. Vanillin, Piperonal), *Ketale, Epoxyde*, einige *Äther* (z. B. *Dibenzyläther*), *Nitroverbindungen, Zucker (Glucose, Ascorbinsäure), Glycylglycin*. Einfache Phenole und Phenoläther reagieren nicht. Da die verschiedenen funktionellen Gruppen bei unterschiedlichen Bedingungen mit Phenylendiamin reagieren, kann man die Methode zur Differenzierung der funktionellen Gruppen heranziehen: *Säuren* und Phenylendiamin reagieren bei 220 bis 250° C zu Benzimidazolen; *Benzophenon* bei 190° C, *1,2-Diketone* bei 150° C zu Chinoxalinen. — Zur *Isotopenanalyse* werden in ein unten zugeschmolzenes Pyrexrohr von 15 cm Länge und 0,5 cm lichter Weite 50—100 mg *o*-Phenylendiaminmonohydrochlorid eingewogen und darüber 10—30 mg Analysesubstanz. In das evakuierte Rohr wird mittels einer Dosiervorrichtung unter Kühlen auf —180° C eine genau bekannte Menge CO_2 eingemessen, abgeschmolzen und im elektrischen

Ofen bei $300 \pm 10^\circ \text{C}$ 3 Std erhitzt. Der C^{18}O_2 -Gehalt im Röhrchen wird im Massenspektrometer (Consolidated-Nier 21-201) bestimmt.

¹ Helv. chim. Acta **42**, 1225—1236 (1959). Univ. Basel (Schweiz). E. BAYER

2. Qualitative und quantitative Analyse

Die Anwendung von spektralphotometrischen Messungen im nahen Infrarot ($0,8\text{--}2,8\ \mu$) zur *Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen* behandeln G. GEPPERT und L. KIPKE¹. Die Verf. erläutern zunächst die Vorteile des nahen gegenüber dem mittleren IR (bessere Differenzierung der Spektren, Verwendung der mechanisch stabileren und genau zu vermessenden Glas- oder Quarzküvetten an Stelle von Alkalihalogenidküvetten, die gegenüber thermischen Detektoren größere Empfindlichkeit der als Empfänger gebrauchten Bleisulfidzellen und Sekundärelektronenvervielfacher und ihre kleine Zeitkonstante, größere Energie der als Lichtquelle dienenden Glühlampen) und seine Nachteile (größerer Substanzbedarf). Nach einigen Hinweisen auf die Grundlagen der Entstehung von Oberschwingungen werden die Bandenlagen einiger wichtiger, im nahen IR auftretender Ober- und Kombinationsschwingungen tabellarisch mitgeteilt. Als analytische Anwendung beschreiben die Verf. die Bestimmung des Aromatengehaltes von Modellösungen, deren Zusammensetzung bestimmten Siedefractionen ($65\text{--}95^\circ \text{C}$; $95\text{--}122^\circ \text{C}$; $122\text{--}150^\circ \text{C}$) von Kohlenwasserstoffgemischen aus Verkokungsprozessen entsprach. Grundlage der Bestimmung ist die Intensität der zweiten aromatischen CH-Oberschwingung bei $1,139\text{--}1,153\ \mu$, deren Maximalextinktion unter Kompensation der Aliphaten in einem automatisch registrierenden Zweistrahl-Spektralphotometer eigener Konstruktion gemessen wird. Als Eichsubstanzen dienen Benzol, Toluol und ein Xylol-Isomerengemisch. Der Fehler liegt mit etwa $\pm 5\%$ erheblich unter demjenigen, den die Aromatenbestimmung aus der Dichte, dem Brechungsindex und der Dispersion liefert.

¹ Chem. Techn. **11**, 427—430 (1959). Inst. org. Grundstoffchemie, Leipzig.

H. HARTKAMP

Strukturanalyse von Kohlenwasserstoffen. D. S. MONTGOMERY und M. L. BOYD¹ haben eine Methode entwickelt, die es gestattet, aus 3 chemischen und 2 physikalischen Eigenschaften die Struktur eines reinen Kohlenwasserstoffes vorherzusagen. Bestimmt werden müssen *Molekulargewicht*, *Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt*, die *Dichte (Molvolumen)* und der *Brechungsindex (Molrefraktion)*. Die Methode ist anwendbar bei *gesätt. aliphatischen und alicyclischen Kohlenwasserstoffen*, bei *monocyclischen* und *ankondensierten Aromaten*. Für Olefine, Acetylene und nicht ankondensierte Ringsysteme ist die Methode nicht zu benutzen. Die Struktur der Verbindung wird nach 5 strukturell verschiedenen Kohlenstoffatomen eingeteilt: C_1 = Zahl der je Molekül vorhandenen CH_3 -, CH_2 -, CH - oder C-Gruppen in linearen und verzweigten Ketten; C_2 = Zahl der im Molekül anwesenden CH_2 -Gruppen in gesätt. Ringen; der Wasserstoff kann durch verzweigte oder lineare aliphatische Reste ersetzt sein; C_3 = Zahl der je Molekül vorhandenen CH -Gruppen, die Verbindungsatome zwischen ankondensierten gesätt. Ringen darstellen; Wasserstoff kann wie bei C_2 ersetzt sein; C_4 = Zahl der im Molekül vorkommenden CH -Gruppen in aromatischen Ringen; Wasserstoff kann wie bei C_2 substituiert sein; C_5 = Zahl der C-Atome, welche Verbindungsglieder von an Aromaten ankondensierten aromatischen oder gesätt. alicyclischen Ringen darstellen. Zur Berechnung werden 5 Gleichungen angegeben, welche sich nach $C_1\text{--}C_5$ auflösen lassen.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 1290—1298 (1959). Dpt. of Mines and Techn. Surveys, Ottawa (Kanada).

E. BAYER

Die Mikrobestimmung von Methoxyl- und Äthoxylgruppen wurde von R. F. MAKENS, R. L. LOTHINGER und R. A. DONIA¹ verbessert. Das mit Jodwasserstoffsäure gebildete Methyl- und Äthyljodid wird in einer Lösung von Trimethylamin in Nitrobenzol absorbiert. Hierbei bilden sich Tetramethylammoniumjodid(I) und Trimethyläthylammoniumjodid(II). I ist in Nitrobenzol schwer löslich, II hingegen leicht, so daß eine Trennung durch Filtration möglich ist. Die Bestimmung von I bzw. II kann argentometrisch nach VOLHARD oder jodometrisch erfolgen. Mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen wurde ermittelt, daß die Reaktion in Nitrobenzol nach etwa 37 min beendet ist, während in Äthanol, das bisher verwendet wurde, bis zu 2600 min erforderlich sind. — *Arbeitsweise.* Es wird eine modifizierte Methoxylapparat nach E. P. CLARK² benutzt, die mit 2 Absorptionsvorlagen ausgestattet ist. Der Wäscher ist mit rotem Phosphor und 5%iger Cadmiumsulfatlösung beschickt. Die 1. Vorlage enthält 4 ml einer 0,5 n Lösung von Trimethylamin in Nitrobenzol, die 2. Vorlage 3 ml dieser Lösung. Man gibt in den Reaktionskolben 5–15 mg Probe, 3–4 Tr. Propionsäureanhydrid und versetzt mit 4 ml Jodwasserstoffsäure (D 1,7). Das Reaktionsgefäß wird langsam in einem Temperaturlbad auf 140° C erhitzt und 2 Std auf dieser Temperatur belassen. Nach dieser Zeit ist I quantitativ auskristallisiert, während II in Lösung bleibt. Man spült die Apparatur 15 min mit CO₂ (1 Blase/sec), läßt die Vorlagen noch 45 min stehen und filtriert dann durch ein Filterröhrchen nach PREGL. Man wäscht 2 mal mit 0,5 ml abs. Äthanol nach und saugt trocken. Man löst dann die Kristalle in 5 ml warmen Wasser und wäscht 5 mal mit je 1 ml Wasser nach. Zur *argentometrischen Titration* versetzt man mit 5–10 ml 0,01 n Silbernitratlösung, säuert mit Salpetersäure (1:1) an und titriert mit 0,01 n Ammoniumrhodanidlösung zurück (Indicator: 0,5 ml einer gesätt. Lösung von Eisen(III)-nitrat in 1 n Salpetersäure). Zur *Titration von II* (Filtrat) setzt man 5 ml Wasser und bis zu 10 ml 0,01 n Silbernitratlösung hinzu, schüttelt kräftig und titriert nach Ansäuern wie oben. — Zur *jodometrischen Titration* von I und II gibt man 2 ml Wasser und 10 ml Eisessig (gesätt. mit Kaliumacetat) sowie 12 Tr. Brom hinzu. Nach 5 min versetzt man mit 5 ml einer 25%igen wäßrigen Natriumacetatlösung und 12 Tr. 85%iger Ameisensäure. Nach 3 min fügt man 5 ml 10%ige Kaliumjodidlösung, 5 ml 10%ige Schwefelsäure und 1 ml Stärkelösung hinzu und titriert mit 0,05 n Natriumthiosulfatlösung.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 1265–1267 (1959). Coll. Mining Technol., Houghton, Mich. (USA). — ² Assoc. off. agric. Chemists, Washington, D. C.: Official Methods of Analysis of Association of Official Agricultural Chemists, 7. Aufl., S. 744 (1950).

G. KAINZ

Ein turbidimetrischer Nachweis von Decamethoniumsalzen in Konzentrationen von 2–20 µg/ml wurde von B. GIOVANELLA, C. MANNI und G. MORICCA¹ ausgearbeitet. Die Methode beruht darauf, daß bei Zugabe von 0,1 ml Neßler-Reagens zu 2,9 ml Probelösung eine Trübung auftritt, die nach 30 min bei 580 nm photometriert wird. Die Probelösung soll 2 m an Natriumchlorid sein; denn nur dann besteht eine lineare Beziehung zwischen der gemessenen Extinktion und der vorgelegten Konzentration. Die Reaktion ist spezifisch für Methoniumsalze.

¹ Experientia (Basel) **15**, 393–394 (1959). Univ. Rom (Italien). G. KAINZ

Die colorimetrische Bestimmung organischer Peroxyde und Hydroperoxyde gelingt nach M. I. EISS und P. GIESECKE¹ durch Reaktion mit Benzoylleukomethylenblau in benzolisch-trichloressigsaurem Medium, wobei Methylenblau gebildet wird. Die Peroxydzersetzung wird durch Zugabe von Zirkoniumnaphthenat beschleunigt. — *Arbeitsweise.* Zur *Aufstellung einer Eichkurve* werden steigende Mengen der benzolischen Peroxyd- bzw. Hydroperoxydstandardlösung in einen 25 ml-Meßkolben pipettiert, in welchen 15–20 ml 0,5%ige benzolische Trichloressigsäurelösung,

0,3 ml 0,24%ige Zirkoniumnaphthenatlösung (1 ml der handelsüblichen 6%igen Lösung wird mit Benzol auf 25 ml verdünnt) und 1 ml Benzoylleukomethylenblau-reagens (0,05 g/100 ml Benzol, in dunkler Flasche aufbewahren) vorgelegt wurden. Man füllt mit Benzol auf, mischt gründlich und läßt bis zur voll ausgebildeten Blaufärbung bei $24 \pm 1^\circ \text{C}$ im Dunklen stehen, da die Reaktion im Licht nachteilig beeinflußt wird. Die optimalen Reaktionszeiten betragen für tert. Butylhydroperoxyd 30 min, Cumolhydroperoxyd 40 min, p-Menthanhydroperoxyd 2 Std, Lauroylperoxyd 5 Std und Benzoylperoxyd 30 Std. Für andere Peroxyde müssen die günstigsten Reaktionszeiten durch zeitliche Verfolgung der Lichtabsorption im Photometer experimentell ermittelt werden. Anschließend wird in einem Spektralphotometer bei 662 nm in einer 1 cm-Küvette gegen Wasser photometriert. Die genannten Peroxyde gehorchen bis auf tert. Butylhydroperoxyd, welches geringfügig abweicht, dem Beerschen Gesetz. Die zu untersuchende Peroxydprobe sowie ein Reagentienblindwert werden in gleicher Weise behandelt. — 0,5 mg aktiver Sauerstoff können noch bestimmt werden. Die Beleganalysen zeigen bei Peroxydgehalten von 4–36 μg eine mittlere Abweichung von 0,29 μg .

¹ Analyt. Chemistry **31**, 1558–1560 (1959). American Cyanamid Co., Stamford, Conn. (USA).
H. GARSCHAGEN

Die gaschromatographische Trennung von 3- und 4-Methylpenten-(1) gelingt nach B. SMITH und R. OHLSON¹ an 4 m langen Säulen (4 mm $\varnothing$), die mit Silbernitrat enthaltenden, stationären Phasen gefüllt sind. (Trenntemperatur: 25°C , Trägergasdurchfluß: 50 ml He/min.). — *Bereitung der Säulenfüllung.* Äthylenglykol wird unter leichtem Erwärmen und Rühren mit gepulvertem Silbernitrat gesättigt. Die Lösung wird dekantiert und im Verhältnis 1:2 mit Chromosorb (30–60 mesh) in einem Rundkolben gut vermengt. — Die Trennungen, auch anderer Alkene, sollen später ausführlicher behandelt werden.

¹ Acta chem. scand. **13**, 1253 (1959). Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg (Schweden).
E. BAYER

Infrarotspektroskopische Strukturbestimmung von Alkanen und Naphthenen. JU. P. JEGOROV, V. A. ŠLJAPČNIKOV und A. D. PETROV¹ beschreiben eine Methode zur Bestimmung der Anzahl von CH_2 - und CH_3 -Gruppen in verwickelten und verzweigten Alkanen sowie Naphthenen mit Sechsering, wobei sowohl der mittlere Extinktionskoeffizient für CH_2 und CH_3 -Gruppen in einigen IR-Spektralbreiten ermittelt als auch der Beweis für das additive Verhalten der Spektren erbracht wird (2800 – 3000 cm^{-1}). Untersucht wurden viele Substanzen von C_7H_{16} bis $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$ sowie entsprechende Verbindungen mit 1 Sechsering und bis zu 13 aliphatisch gebundenen C-Atomen, in Form von 2%igen Lösungen in Tetrachlormethan, wobei die gemessene Schichtdicke 0,1 mm betrug. Die experimentelle Anordnung ermöglichte eine Direktmessung der „Peaks“ nach der Zersetzung der Substanzen. Die Meßergebnisse werden an Hand umfangreicher Tabellen wiedergegeben.

¹ Ž. anal. Chim. **14**, 617–624 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. org. Chem. Akad. Wiss. UdSSR, Moskau.
O. GAUTSCH

Zur Bestimmung von Vinyläthern und anderen ungesättigten Verbindungen empfehlen J. B. JOHNSON und J. P. FLETCHER¹ eine modifizierte Methoxymercurierungsmethode. Die Probe wird mit überschüssigem Quecksilber(II)-acetat in methanolischer Lösung umgesetzt, wobei die Quecksilberadditionsverbindung und die äquivalente Menge Essigsäure entsteht. Nach Entfernung von überschüssigem Quecksilber(II)-acetat mit Natriumbromid wird die Essigsäure mit alkoholischer Lauge titriert. — *Arbeitsweise für Vinyläther.* In zwei 250 ml-Schliff-Erlenmeyer-Kolben pipettiert man je 50 ml Quecksilber(II)-acetatlösung (40 g werden in

Methanol zu 1 l gelöst, mit 3–8 Tr. Eisessig versetzt und vor Gebrauch filtriert; 50 ml Reagens sollen zur Neutralisation etwa 1–10 ml 0,1 n Kalilauge benötigen). Man kühlt auf -10 bis -15°C ab und gibt in den einen Kolben (der andere dient als Blindwert!) die eingewogene Probe mit 3,0–4,0 Milliäquivalent Vinyläther. Beide Kölbchen läßt man 10 min bei -10°C oder niedriger stehen, versetzt dann mit 2–4 g Natriumbromid und rührt kräftig um. Nach Zugabe von 1 ml 1% iger, methanolischer Phenolphthaleinlösung wird sofort mit 0,1 n methanolischer Kalilauge bis zum Umschlag nach Rosa titriert (Temperatur nicht über 15°C !). Die üblichen Vorsichtsmaßnahmen zur Ausschaltung des CO_2 -Einflusses bei der Titration müssen beachtet werden. — 15 verschiedene Vinyläther wurden nach vorstehender Arbeitsvorschrift mit einer mittleren Abweichung von 0,2% analysiert. — Für 27 weitere Verbindungen werden von den Verf. in einer Tabelle die günstigsten Temperaturen und Zeiten bei der Umsetzung mit Quecksilber(II)-acetat angegeben.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 1563–1564 (1959). Union Carbide Corp., South Charleston, W. Va. (USA).
H. GARSCHAGEN

Die Trennung von Mercaptanen und Mercaptosäuren läßt sich nach Überführung in die 2,4-Dinitrophenylsulfid-Derivate papierchromatographisch durchführen. E. A. DAY und S. PATTON¹ untersuchen das Verhalten der C_1 – C_7 aliphatischen n-Mercaptane und der entsprechenden Säuren. — *Darstellung der Mercaptanderivate.* Zu 9 ml 0,1 m 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol in 95% igem Alkohol gibt man 1 ml Pyridin und einen leichten Überschuß des Mercaptans oder Gemisches. Dann wird 10 min auf dem Dampfbad erwärmt und mit warmem Wasser bis zur Trübung versetzt. Beim Abkühlen fallen gelbe Kristalle aus, die abfiltriert werden. — *Derivate der Mercaptosäuren.* Man löst etwa 1 g der Säuren in etwas Pyridin und versetzt mit einer Lösung von 1,5 g 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol in 10 ml Pyridin. Nach 10 min Erhitzen auf dem Dampfbad wird mit 20% iger Schwefelsäure angesäuert, bis der Pyridingeruch verschwunden ist. Die ausfallenden Dinitrosulfidderivate sind oft von öligter Konsistenz. — *Zur Papierchromatographie der Mercaptanderivate* trägt man 10 μg der gesätt. äthanolischen Lösungen auf Whatman-Papier Nr. 1 (25×38 cm) auf, rollt das Papier zusammen und stellt es in eine Petrischale von 9 cm $\varnothing$. Nach 12 Std Äquilibration mit n-Heptan-gesättigtem Methanol wird mit methanolgesättigtem n-Heptan aufsteigend nach der Methode von F. E. HUELIN² chromatographiert. Die Flecke werden im Lichte einer UV-Lampe bei 360 nm betrachtet. 0,03 μg der einzelnen Verbindungen sind so noch nachweisbar. — *Zur Papierchromatographie der Mercaptosäuren* trägt man 10 μg der Lösung ihrer Derivate in Aceton auf Whatman-Papier Nr. 1 (13×27 cm) auf und stellt den Bogen zusammengerollt in eine Petrischale, die auf einer umgedrehten 2. Schale steht. Die untere Phase des Lösungsmittelgemisches (A) aus n-Butanol-Äthanol-Wasser (20:5:25) wird zur Äquilibration (2 Std) benutzt, die obere dient zur aufsteigenden Entwicklung (12–15 Std). Es kann auch ein Lösungsmittelgemisch aus gleichen Teilen Benzol und 1% iger Essigsäure (B) verwendet werden. Es werden folgende Verbindungen untersucht (R_f -Werte in Klammern): Methanthiol (0,16), Äthanthiol (0,28), n-Propanthiol (0,42), n-Butanthiol (0,54), n-Pentanthiol (0,64), n-Hexanthiol (0,72), n-Heptanthiol (0,80), 2-Mercaptoessigsäure (A 0,59; B 0,20), 3-Mercaptopropionsäure (A 0,67; B 0,71), 3-Mercaptobuttersäure (A 0,75; B 0,81).

¹ Microchem. J. **3**, 137–141 (1959). State Univ., Univ. Park, Pa. (USA). —

² Australian J. Sci. Res., Ser. B, **5**, 328 (1952).

MARGOT ZIMMERMANN

Stickstoffbasen. N. VAN MEURS und E. A. M. F. DAHMEN¹ untersuchten die Möglichkeiten organische Stickstoffbasen konduktometrisch und potentiometrisch in nichtwäßrigen Lösungsmitteln zu bestimmen. Bei der konduktometrischen Methode

waren bei zweiwertigen Basen die gleichen Bedingungen wie bei zweibasischen Säuren erforderlich. Die potentiometrische Methode erwies sich, besonders bei Basenmischungen, dem konduktometrischen Verfahren überlegen. Als Lösungsmittel war Nitrobenzol besser geeignet als Alkohol-Benzolmischungen. Zuweilen wurde dem Nitrobenzol Methanol zugesetzt. Als Titrationsmittel diente Perchlorsäure. Untersucht wurden *Piperidin*, *Diäthanolamin*, *p-Toluidin*, *Äthylendiamin*, *N,N,N',N'-Tetramethyläthylendiamin*, *N,N-Dimethyltrimethylendiamin*, *Hexamethylendiamin* und *1,3-Diaminocyclohexan*. Die Titrationsabläufe sind durch 16 Kurvenbilder veranschaulicht.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 193—202 (1959). Koninklijke Shell Lab., Amsterdam (Holland).
B. ROSSMANN

Die spektrophotometrische Bestimmung von primären Aminen mit Hilfe von o-Aminobenzaldehyd beschreiben J. BARTOS und J.-F. BURTIN¹. Das Verfahren beruht auf der Bildung gefärbter Chinazoliniumsalze und ist besonders für *Glucosamin* verwendbar. Sekundäre und tertiäre Amine reagieren nicht. Das Beersche Gesetz wird zwischen $0,5$ und $2 \cdot 10^{-6}$ m befolgt. Das Absorptionsmaximum liegt bei 425 nm (primäre aliphatische Amine) bzw. 450 nm (primäre aromatische Amine). Ein Zusatz von Propylenglykol dient zur Stabilisierung der Färbung. — *Arbeitsweise*. Die Probe löst man in 1 ml Wasser, überführt unter Umständen in das Chlorhydrat und versetzt mit 1 ml 1% iger KH_2PO_4 -Lösung (pH 4,5), $0,4$ ml Reagenzlösung (siehe unten), $0,5$ ml 6% iger Formaldehydlösung und 1 ml Propylenglykol. Dann erhitzt man 20 min auf dem siedenden Wasserbad, kühlt auf 15 bis 20°C ab (15 min), füllt mit Propylenglykol auf 5 ml auf und mißt bei 425 bzw. 450 nm (siehe oben). — *Reagenzlösung*. Man löst $0,100$ g o-Aminobenzaldehyd in 2 ml konz. Salzsäure (von der Normalität T') und 8 ml Wasser. Diese Lösung ist mehrere Tage haltbar. Kurz vor Gebrauch versetzt man mit $x = 2,3(73 \cdot T - 3,8)$ mg Natriumhydrogencarbonat und füllt die Lösung (pH 2) mit Propylenglykol auf 20 ml auf.

¹ Ann. pharm. franç. **17**, 144—145 (1959). Serv. Rech. Roussel-Uclaf, Paris (Frankreich).
JOHANNA SEPP

Die chromatographische Trennung von primären und sekundären Monoaminen als 3,5-Dinitrobenzamide beschreiben D. P. JOHNSON und J. B. JOHNSON¹. Die 3,5-Dinitrobenzamide werden durch Flüssigkeitsverteilungschromato-

Tabelle. *R_f-Werte von 3,5-Dinitrobenzaminen*

Amin	Hexan-Diäthyl- äther (1:2)	Hexan-Diäthyl- äther (2:1)	Hexan-Diäthyl- äther (5:2)	Hexan-Diäthyl- äther (3:1)
Methyl	0,40	0,14		
Äthyl	0,63	0,22		
Dimethyl	0,27	0,09		
Diäthyl	0,63	0,30		
n-Propyl		0,37	0,25	
n-Butyl		0,47		
n-Amyl		0,55		
n-Hexyl		0,61	0,43	0,28
Di-n-propyl		0,63		
Diallyl		0,63		
Di-n-butyl		0,79	0,59	0,40
Di-n-amyl		0,88		0,55
Di-n-hexyl		0,93	0,84	0,76

graphie an Kieselsäuresäulen mit n-Hexan-Äthyläther als Eluier-Flüssigkeiten getrennt. — Die *Herstellung der Benzamide* geschieht nach ². — *Chromatographie*. Eine 25 ml-Bürette wird unten mit einem Wattepfropfen versehen und die als Adsorbens benutzte Mischung aus 2 Teilen Kieselsäure (Mallinckrodt, chromatographic grade) und 1 Teil Hyflo-Supercel trocken eingefüllt. Danach gibt man Äther und Hexan durch die Säule, bringt je 1,5 mg Amid in 1 ml Lösungsmittel (vgl. Tabelle) auf und chromatographiert mit den angegebenen Hexan-Diäthyläther-Gemischen unter Anwendung eines Stickstoffdruckes (Durchfluß 1 Tr./sec). Die Eluate werden in 0,3 ml-Fraktionen aufgefangen und die Amide durch 10%ige Natriumhydroxydlösung (2 Tr. in 2 ml Aceton) kenntlich gemacht.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 1373—1374 (1959). Union Carbide Chem. Co., South Charleston, W. Va. — ² SHRINER, R. L., R. C. FUSON u. D. Y. CURTIN: *The Systematic Identification of Organic Compounds*, 4. Auflage, S. 226. New York, John Wiley, 1956. E. BAYER

Die Bestimmung von Si-CH₃-, Si-CH₂-Si-, Si-CCl₃-, Si-CHCl₂-, Si-CH₂Cl- und Si-CCl₂-Si-Gruppen in siliciumorganischen Verbindungen ist nach G. FRITZ, J. GROBE und D. KSINSIK¹ möglich, indem man die Si-C-Bindung hydrolytisch spaltet und die dabei entstehenden Chlormethane gaschromatographisch bestimmt. Die Si-C-Bindung in chlorierten Verbindungen ist um so leichter spaltbar je höher die Verbindung substituiert ist. Si-CCl₃ spaltet schon mit Wasser bei Zimmertemperatur HCCl₃ ab, Si-CHCl₂ hydrolysiert mit Wasser bei 45° C zu CH₂Cl₂. Aus Si-CCl₂-Si entsteht ebenfalls CH₂Cl₂. Beim Kochen mit 0,1 n Alkalilauge sind diese Verbindungen in 30 min quantitativ gespalten. Zur quantitativen Bestimmung werden die Chlormethane dann gaschromatographisch getrennt und aus den Bandenflächen bestimmt. Schwierigkeiten bereitet die Si-CH₂Cl-Gruppe, die ungewöhnlich stabil ist und erst mit 30%iger Natronlauge nach 30 min Kochen quantitativ gespalten werden kann. Dabei entsteht CH₃Cl und durch Spaltung der CCl-Bindung HCl. Das CH₃Cl wird gaschromatographisch, das HCl argentometrisch ermittelt. Aus der Summe beider kann man auf die Si-CH₂Cl-Gruppe schließen. — Die hydrolytische Spaltung wird in einer Zersetzungsapparatur mit N₂-Einleitungsrohr, Tropftrichter und Rückflußkühler (50° C) durchgeführt. Die Chlormethane werden in mit flüssiger Luft gekühlten Fallen aufgefangen. Nach Volumenmessung des entstandenen Gasgemisches wird dieses in den Gaschromatographen eingespült. Trägergas ist Wasserstoff mit 15 ml/min. Die 2,4 m lange Trennsäule arbeitet bei 90° C. Sie ist mit Silicagel (Merck) von 0,2—0,5 mm Korngröße, das 12 Std auf 1000° C erhitzt worden ist, gefüllt. Als stationäre Phase enthält es 8% Paraffinöl. Apparative Einzelheiten und die Schaltung der Meßbrücke sind aus Abbildungen im Original ersichtlich.

¹ Z. anorg. allg. Chem. **302**, 175—184 (1959). Univ. Münster, Westfalen.

MARGOT ZIMMERMANN

Chlorit-Aldehyd-Reaktionen. H. F. LAUNER und Y. TOMIMATSU¹ untersuchten die Stöchiometrie dieser Reaktionen und fanden, daß die stöchiometrischen Verhältnisse bei Reaktion von Chlorit mit Aldosen, Benzaldehyd oder Dextrandialdehyd variierten je nach der Wahl des Aldehyds, der Art und Konzentration des Puffers, der Reaktionszeit usw. Sie bestimmten in schwach saurem, phosphat- oder acetatgepuffertem Medium das Verhältnis *R* (das ist Chloritkonzentration: Aldehydkonzentration) und fanden in 0,5 m Phosphatpuffer für bekannte Aldehyde ein Verhältnis *R* zwischen 2,63 und 3,77 unter der Voraussetzung, daß bei 25° C gearbeitet wurde. Bei denselben Bedingungen und einer Reaktionstemperatur von 50° C änderten sich diese Verhältniszahlen. Für Aldehyde wie Benzaldehyd, Dextrandialdehyd, Stärkealdehyd, Glucose, Cellobiose, Lactose und Maltose ist diese Bestimmung

angezeigt. Die Originalarbeit enthält zahlreiche Einzelergebnisse. — *Ausführung.* 20 ml-Proben wurden mit NaClO_2 umgesetzt, und die Reaktion wurde bei Arbeiten bei 50° C durch Kühlen mit Eis oder bei Arbeiten bei 25° C durch pH -Steigerung auf 5 mittels 0,15 g NaHCO_3 beendet. Das gasförmige Chlordioxyd-Nebenprodukt wurde im Stickstoffstrom entfernt und das Chlorit durch Zufügen von Kaliumjodid und Ansäuern bestimmt, indem man das frei gewordene Jod je nach der Anfangskonzentration mit 0,005 n, 0,01 n oder 0,02 n Thiosulfat titrierte. Höhere Puffer- und Chloritkonzentrationen erforderten mehr angesäuertes Kaliumjodid. Für 3 m Puffer war 1,6 g KJ in 15 ml 6 n Schwefelsäure nötig; für 0,5 m Puffer war 2,4 g KJ in 20 ml einer 2,4 n Schwefelsäure für eine anfängliche Chloritkonzentration von 0,01 m bzw. 0,8 g KJ bei 0,0008 m Anfangskonzentration erforderlich.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 1385—1390 (1959). Western Regional Res. Lab., Albany, Calif. (USA).
LISELOTT JOHANNSEN

H. F. LAUNER und Y. TOMIMATSU¹ ziehen die Reaktion von Natriumchlorit mit Aldehydgruppen zur Bestimmung des Aldehydgehaltes von Polysacchariden heran, nachdem sie in früheren Arbeiten² die Stöchiometrie dieser Reaktion bei Mono- und Disacchariden sowie bei Benzaldehyd untersucht haben. Unter der Annahme, daß nur eine endständige Aldehydgruppe bzw. im Falle von Perjodat-behandelten Polysacchariden 2 Aldehydgruppen vorhanden sind, wird daraus der mittlere Polymerisationsgrad berechnet. Es werden 3 Reaktionsbedingungen gewählt. 1. 3 m Phosphatpuffer (pH 3,2), 50° C, 0,002 m Chlorit, 0,0001 m Konzentration der Probelösung an Aldehydgruppen. Wird die Reaktion bei 25° C durchgeführt, so wird eine 0,035 m Chloritlösung verwendet. Die Probelösung ist dann 0,0002—0,0006 m an Aldehydgruppen. 2. 0,5 m Phosphatpuffer (pH 2,4), 50° C, 0,0008 m Chlorit, 0,0001 m Aldehydgruppen und 3. 0,5 m Phosphatpuffer (pH 3,1), 25° C, 0,01 n Chlorit, 0,0005 m Aldehydgruppen. Während der Reaktion wird von Zeit zu Zeit ein aliquoter Teil aus dem Reaktionsgefäß entnommen, auf 0° C abgekühlt und das überschüssige Chlorit mit Natriumthiosulfat zurücktitriert. Der Verbrauch an Chlorit (in Millimol) je Gramm Kohlenhydrat wird in einem Diagramm gegen die Zeit (in Stunden) aufgetragen. Im Original sind die Reaktionsdiagramme von folgenden Proben wiedergegeben: 3 natürliche Dextrane, eine Reihe von hydrolysierten Dextranen, ein mit Perjodat behandeltes Dextran, eine Reihe von Arabanfraktionen, Stärke verschiedener Herkunft (Bohnen-, Weizen- und Reis-amylopektin) und eine Reihe von mit Perjodat behandelten Kornstärkeprodukten. Die Dialdehydgruppen von Perjodat-Dextranen reagieren etwa 10 mal so schnell wie die endständigen Aldehydgruppen der Dextrane. Bei Perjodat-Kornstärke wurde beobachtet, daß trotz 50° C Reaktionstemperatur nur eine langsame Umsetzung erfolgt, da die Probe nur allmählich in Lösung geht. Bei den Arabanfraktionen mußte eine stärkere Chloritlösung verwendet werden, um die hydrolytische Aufspaltung in saurer Lösung zu vermindern. Dadurch wird auch die Reaktionszeit von 16 auf 6 Std verkürzt.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 1569—1574 (1959). Western Regional Res. Lab., Albany, Calif. (USA). — ² LAUNER, H. F., u. Y. TOMIMATSU: Analyt. Chemistry **26**, 382 (1954); **31**, 1385 (1959); J. Amer. chem. Soc. **76**, 2591 (1954); vgl. das vorstehende Referat.
G. KAINZ

Die Abtrennung und Mikrobestimmung von Formaldehyd und Methanol von überschüssigen Azoalkanen (Azomethan, Azoäthan), Methylal, Methylformiat und anderen untersuchen F. WENGER und K. O. KUTSCHKE¹. Da alle sonst verwendeten Methoden eine Hydrolyse von Azomethan zu Formaldehyd und Methylhydrazin bewirken und deshalb nicht angewendet werden können, gehen die Verff. so vor, daß sie die Probe mit nicht mehr als 120 μg Formaldehyd und 450 μg Methanol

in 2 ml Wasser lösen und bei Zimmertemperatur 10 min Stickstoff aus einer Capillare durchleiten. Dabei werden Azomethan und alle oben genannten Substanzen quantitativ ausgetrieben. Formaldehyd bleibt quantitativ zurück. Es tritt höchstens ein Verlust von 3% Methanol auf. Der Stickstoff wird mit Wasser gesättigt, indem man ihn durch eine Waschflasche mit heißem und eine zweite mit kaltem Wasser schickt. Das Methanol wird dann in Gegenwart von Chromotropsäure abdestilliert und so vom Formaldehyd getrennt. Es wird nach Oxydation als Formaldehyd² bestimmt. Das zurückbleibende Formaldehyd wird nach C. E. BRICKER und W. A. VAIL³ ermittelt. In einigen Fällen erweist es sich als zweckmäßig, an Stelle von reinem Wasser eine Lösung von 200 mg Trinatriumsalz der Chromotropsäure zu benutzen. Dadurch wird einer Hydrolyse des Azomethans durch etwa anwesende Säuren vorgebeugt. Das Methanol kann dann nach Ansäuern abdestilliert werden.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 296 (1959). National Res. Labs., Ottawa (Canada). — ² Boos, R. N.: Analyt. Chemistry **20**, 964 (1948). — ³ Analyt. Chemistry **22**, 720 (1950); vgl. diese Z. **134**, 224 (1951/52). MARGOT ZIMMERMANN

Zur Bestimmung von Ketiminen empfehlen P. L. PICKARD und F. A. IDINGS¹ die *Titration mit Perchlorsäure in Eisessig*. Der Endpunkt der Titration kann potentiometrisch mit einer Glaselektrode oder visuell mit Kristallviolett als Indicator ermittelt werden. Basen oder Ammoniak stören. — *Arbeitsweise*. Die Probe wird in einem Wägegefäß, das einige Milliliter Eisessig enthält, eingewogen und in einem Meßkolben mit Eisessig verdünnt. Ein aliquoter Teil davon wird mit 0,1 n Perchlorsäure in Eisessig titriert. Als Indicatorelektrode dient eine Glaselektrode, die bei Nichtgebrauch in Eisessig aufbewahrt wird. Als Bezugselektrode wird ein Platindraht benutzt. Bei der visuellen Titration setzt man einige Tropfen einer 1%igen Lösung von Kristallviolett (Gentianviolett) in Eisessig zu. Der Umschlag erfolgt von Violett auf Blau. Um stets auf gleiche Farbtönung titrieren zu können, benutzt man einen Farbstandard. Hierzu titriert man etwas Pyridin mit Perchlorsäure in Eisessig bis zum Umschlagpunkt. Dieser Farbstandard ist längere Zeit beständig.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 1228—1230 (1959). Univ. Norman, Okla. (USA).

G. KAINZ

Zur polarographischen Bestimmung von Aceton verwenden R. E. VAN ATTA und R. D. JAMIESON¹ die Umsetzung mit n-Butylamin und die polarographische Analyse des entstandenen Imins. — *Vorschrift*. Zur Aufstellung der Eichkurven wird 1 ml trockenes Aceton zu 25 ml Wasser gegeben, es werden 20 ml 5 m Ammoniumchloridlösung und genau 17,0 ml n-Butylamin zugefügt, schließlich wird auf 100 ml mit Wasser aufgefüllt. Entsprechend werden weitere Standardlösungen hergestellt und sämtlich ohne Begasen mit Stickstoff polarographiert ($t = 3,6$ sec, $m = 1,812$ mg/sec am offenen Stromkreis in Wasser, 60 cm Hg-Säule), indem der Grundstrom bei $-1,45$ V und der Diffusionsstrom bei $-1,75$ V gegen die gesätt. Kalomelelektrode abgelesen wird. 1 ml der zu analysierenden Probe wird ganz entsprechend verdünnt. Gehalte von 0,05 Vol-% an bis zu reinem Aceton lassen sich auf $\pm 1\%$ genau bestimmen. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,0005 Vol-%. Die Methode ist z. B. geeignet zur Aceton-Analyse neben großen Gehalten an Benzophenon, Benzhydrol, Isopropylalkohol und Aluminium-isopropylat.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 1217—1219 (1959). Southern Illinois Univ., Carbondale, Ill. (USA). K. CRUSE

Eine neue Farbreaktion zum Nachweis organischer Säuren auf Papierchromatogrammen wurde von K. SCHLÖGL¹ gefunden. Die Reaktion beruht darauf, daß das Natriumsalz vom Dischwefelsäureester des Dihydro-indanthroazins (I) durch

H⁺-Ionen in Indanthrenblau übergeht. Die Nachweisgrenze beträgt 20–30 µg. — *Arbeitsweise.* Die Säuren werden auf Papier Schl. & Sch. 2043a mit n-Butanol-Äthanol-konz. Ammoniak-Wasser (4:4:1:1 bzw. 4:4:1:3 für langsam wandernde Säuren) nach der absteigenden Methode aufgetrennt. Sodann erhitzt man 20 bis 30 min auf 120–140° C, um die Ammoniumsalze zu zersetzen und besprüht mit einer 0,01–0,02%igen wäßrigen Lösung von I. Beim Erwärmen bildet sich an den säurehaltigen Stellen unlösliches Indanthrenblau. Das überschüssige Reagens wird durch Waschen mit verd. Natronlauge und viel Wasser entfernt. Die blauen Flecken sind praktisch unbegrenzt haltbar.

¹ Naturwissenschaften **46**, 447 (1959). Univ. Wien (Österreich). G. KAINZ

Eine Methode zur papierchromatographischen Trennung gesättigter Fettsäuren beschreibt M. A. BUCHANAN¹. Nach dieser Methode können kleine Mengen geradkettiger und geradzahlgiger Fettsäuren (von C₁₂–C₂₄) von großen Mengen ungesätt. Fettsäuren abgetrennt werden. — *Arbeitsweise.* Streifen von Whatman Nr. 1-Papier (18×60 cm) zieht man durch eine Lösung, die 7 g schweres Mineralöl (USP; mit Wasser gewaschen) in 100 ml Äther (USP) enthält und trocknet einige Minuten in einem Abzug. Dann bringt man etwa 0,005 ml der Probelösung (Konzentration je nach Verhältnis der Säuren verschieden) auf das Papier auf, erhitzt nach dem Trocknen 5 min auf 80–90° C und chromatographiert dann absteigend mit einem Lösungsmittelgemisch aus Essigsäure, 88%iger Ameisensäure und 30%igem Wasserstoffperoxyd (6:1:1). Hierauf trocknet man die Streifen an der Luft, taucht sie 15 min lang in eine 0,1%ige Quecksilberacetatlösung (mit 0,5 ml Essigsäure/l), wäscht 45 min unter fließendem Wasser, trocknet wieder an der Luft und besprüht mit einer 0,2%igen Lösung von 5-Diphenylcarbazon in 95%igem Äthanol. Man erhält purpurrote Flecke, die mehrere Tage haltbar sind. — Mischungen von Fettsäuren wurden auch noch einer Vorbehandlung mit Essigsäure-Ameisensäure-Wasserstoffperoxyd mit Hilfe eines einfachen Essigsäure-Wasser-Lösungsmittels (85:15) entwickelt; jedoch zeigte dieses Verfahren keine besonderen Vorteile.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 1616–1618 (1959). Inst. Paper Chem., Appleton, Wis. (USA). JOHANNA SEPP

Isolierung und Bestimmung partiell hydrierter Fettsäuren mit Hilfe der Quecksilberaddukte. K. SCHILLING¹ beschreibt ein Trennverfahren, das die Gegenstromverteilung benutzt, um eine ausreichende Stoffmenge für eine Strukturanalyse zu erhalten. Die Quecksilberaddukte werden hergestellt, um den Löslichkeitsunterschied von Fettsäuren mit verschiedener Anzahl von Doppelbindungen zu verstärken. Das Verfahren ermöglicht eine Trennung der niedrig ungesättigten Fettsäuren nach der Zahl der Doppelbindungen und Kettenlänge zugleich. Konfiguration und Stellungsisomerie haben keinen merklichen Einfluß auf die Verteilung. Die quantitative Bestimmung der Fraktionen erfolgt mit Hilfe von Dithizon. — *Arbeitsweise.* Man erwärmt eine Probe des zu untersuchenden Estergemisches mit etwas mehr als der berechneten Menge Quecksilber(II)-acetat und viel Methanol 30 min auf 70° C, kühlt und entfernt die Hauptmenge Methanol im Vakuum. Den Rückstand schüttelt man mit einem Äther-Wassergemisch, wäscht den Äther mit Wasser und unterwirft der Verteilung mit Gemischen aus Benzin, Benzol, Methanol, Wasser und Eisessig. — Zur *quantitativen Bestimmung* versetzt man 50 µl der zu prüfenden Lösung mit 1 ml Kaliumacetat (5 g KOH + 10 g Eisessig + 90 ml Wasser) und 5 ml Tetrachlorkohlenstoff. Man schüttelt so oft mit 3 ml einer Dithizonlösung (50 mg in 100 ml CCl₄), bis sich die Farbe der Lösung nicht mehr ändert. Die Messung erfolgt bei 620 nm gegen eine Blindprobe aus

5 ml CCl_4 und 3 ml Dithizonlösung. — Die *Aufstellung der Verteilungskurven* der Ester erfolgt nach einer im Original angegebenen Vorschrift durch Bestimmung mit Diphenylcarbazon bei 560 nm.

¹ Fette u. Seifen **61**, 765—768 (1959). Dansk Fedtforskningsinst., Kopenhagen (Dänemark).
H. GARSCHAGEN

Die papierchromatographische Trennung von Gemischen synthetischer und natürlicher Triglyceride untersuchen H. P. KAUFMANN und Z. MAKUS¹. Das Papier (Schl. & Sch. 2040b, 2043b) wird mit festem Paraffin oder Undecan als stationärer Phase imprägniert. Als Lösungsmittel dienen Gemische von Isopropanol-Eisessig-Wasser mit Undecan gesättigt, in verschiedenen Mischungsverhältnissen und mit Undecan gesätt. Eisessig mit und ohne Wasser. Für die Anfärbung geben Verf. verschiedene Methoden an. Es werden Gemische aus 12 synthetisch gewonnenen Triglyceriden sowie die Triglyceride von 17 willkürlich ausgewählten Naturfetten papierchromatographisch getrennt.

¹ Fette u. Seifen **61**, 631—636 (1959). Dtsch. Inst. Fettforsch., Münster (Westf.).
JOHANNA SEPP

Zur Bestimmung von Xanthogenaten und diäthylthiocarbaminsäurem Natrium durch Extraktion geben K. BŘOVSKÝ und P. BŘOVSKÁ¹ folgende Arbeitsweise an. Dem aliquoten, 30—50 mg Xanthogenat enthaltenden Teil der Lösung werden 25 ml Nickel(II)-nitratlösung (10 g krist. Salz + 50 ml Eisessig, auf 1 l) zugegeben, worauf 1 min mit 10 ml Chloroform durchgeschüttelt wird. Nach Trennung der Schichten wird die untere in einen 150 ml-Scheidetrichter abgelassen, in dem die eigentliche Titration durchgeführt wird. Das Ausschütteln mit 10 ml Chloroform wird wiederholt und der Chloroformextrakt dem ersten zugegeben. In den Titrationsscheidetrichter werden 15 ml Pufferlösung (50 g Ammoniumacetat + 50 ml Eisessig, auf 1 l) gegeben und es wird mit 0,01 m $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Hg}$ -Lösung titriert (2,1661 g HgO + 30 ml Essigsäure [1:1], auf 1 l). Nach jeder Zugabe der Maßlösung wird einige Sekunden gründlich geschüttelt. Wenn die Chloroformschicht nur noch schwach gelb gefärbt ist, werden 8—10 Tr. Indicator zugesetzt (1%ige Diphenylcarbazonlösung in Chloroform) und es wird unter Schütteln tropfenweise bis zur rotvioletten Färbung titriert. Bei kleinen Xanthogenatmengen ist es vorteilhaft, 2 mal mit je 3 ml Chloroform durchzuschütteln, 5 ml Pufferlösung zugeben und mit 0,002 n $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Hg}$ -Lösung zu titrieren; es genügen 2—3 Tr. Indicatorlösung. Die Methode kann ohne Abänderung mit gleicher Genauigkeit und Empfindlichkeit auch für die Bestimmung des Natriumsalzes der Diäthylthiocarbaminsäure angewendet werden. Bei Xanthogenaten mit verschiedenen Beimischungen müssen 10—15 g eingewogen werden und die Verdünnung muß so gewählt werden, daß der aliquote Teil für die Bestimmung 40—60 mg der ursprünglichen Einwaage beträgt. Bei der Bestimmung von 1,5—50 mg verschiedener Xanthogenate ergab sich ein Fehler von $< \pm 0,8\%$; bei technischen Xanthogenaten war der Fehler $< \pm 1,3\%$.

¹ Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 3099—3102 (1959). Forsch.inst. Eisenverhüttg., Prag (ČSR).
JOHANNA SEPP

Die maßanalytische Bestimmung von Oxalsäure mit Cer(IV)-sulfat bei Zimmertemperatur unter Verwendung von Ferroin als Indicator untersuchen V. PANDURANGA RAO und G. GOPALA RAO¹. Oxalsäure reagiert mit CeIV -Sulfat bei Titrationsbeginn bei Zimmertemperatur schnell, gegen Reaktionsende aber zunehmend langsamer². Die Auffassungen früherer Autoren zu diesem Problem und deren Versuche, die Reaktion zu einer maßanalytischen Methode auszubauen, werden kurz beschrieben. Die Methode von H. H. WILLARD und P. YOUNG³, die in

salzsaurem Medium, mit Ferroin als Indicator und einer Temperatur von 50° C bei Titrationsende arbeitet, in der Reproduzierung aber erhebliche Schwierigkeiten aufweist, wird zu einer brauchbaren Methode ausgestaltet. Die Notwendigkeit, während der Titration die Temperatur bei 50° C zu halten, ist nicht durch die langsame Reaktion zwischen Oxalsäure und Ce^{4+} bedingt, sondern durch die langsame Reaktion zwischen Oxalsäure und oxydiertem Ferroin in Gegenwart von SO_4^{2-} -Ionen. Man fällt also die Sulfationen durch Barium aus. In 1 n Salzsäure ist die Reaktion in 30 sec beendet, selbst wenn JCl als Katalysator nicht zugesetzt wird. Die besten Werte (100%) werden bei Ausgangskonzentrationen bis zu 0,05 mMol Oxalsäure gefunden, oberhalb 0,05–2,5 mMol treten Abweichungen bis zu $1/2\%$ auf. — *Arbeitsvorschrift.* 5–10 ml der etwa 0,05 n Oxalsäurelösung werden mit 15–20 ml konz. Salzsäure und 20 ml 0,5 m Bariumchloridlösung versetzt und auf 150–200 ml verdünnt. Nach Zugabe von 3–4 Tr. 0,01 m Ferroinlösung wird in der Kälte mit 0,05 n Cer(IV)-sulfatlösung titriert. Bis kurz vor dem Titrationsende kann schnell titriert werden. Wenn etwa 99% der Oxalsäure oxydiert sind, gibt man die Maßlösung langsam und tropfenweise zu und rührt die Lösung etwa 30 sec. In dem angegebenen Titrationsvolumen ist das Verschwinden der roten Färbung deutlich zu sehen ohne Störung durch das ausgefällte Bariumsulfat.

¹ Talanta (London) **2**, 370–375 (1959). Andhra Univ., Waltair (S. India). —

² BENRATH, A., u. H. RULAND: Z. anorg. allgem. Chem. **114**, 267 (1920). — ³ J. Amer. chem. Soc. **55**, 3260 (1933); vgl. diese Z. **124**, 121 (1942).

R. HÖNIGSCHMID-GROSSICH

Eine colorimetrische Bestimmungsmethode für Carbaminylasparaginsäure (CAS) die allgemein auf Aminosäuren mit Ureidstruktur anwendbar ist, beschreiben I. REIFER und K. TOCZKO¹. — *Arbeitsweise.* Zu 1 ml Lösung mit 0,025 bis 0,25 μ Mol CAS fügt man 0,2 ml einer 3%igen Lösung von Diacetyldioxim in Eisessig/konz. Salzsäure (94:6), 0,05 ml einer 1%igen äthanolischen Lösung von Diphenylamin und 1 ml einer aus 8,5 ml konz. Salzsäure und 1,5 ml dest. Wasser hergestellten Salzsäurelösung. Die Mischung wird in einem Wasserbad von 70° C 20 min erwärmt, wobei Lichteinwirkung zu vermeiden ist. Danach gibt man 2,5 ml einer Mischung von 67 ml konz. Salzsäure und 33 ml Glycerin zu, hält noch 2 min bei 70° C, nimmt die Probe aus dem Wasserbad und fügt, ohne vorher zu kühlen, 0,1 ml einer 0,1%igen Lösung von Natriumpersulfat zu. Nach 2 min Stehenlassen kühlt man mit Leitungswasser und mißt die Extinktion im Photocolorimeter (Leitz, Filter D) oder spektralphotometrisch im Maximum des magentaroten Reaktionsproduktes bei 560 nm. Die nach obiger Vorschrift erhaltene Eichkurve gehorcht dem Lambert-Beerschen Gesetz. Harnstoffderivate wie Citrullin, Allantoin, Diphenylharnstoff und andere ergeben unter gleichen Bedingungen ebenfalls farbige Reaktionsprodukte.

¹ Bull. Acad. pol. Sci., Ser. Sci. biol. **7**, 131–133 (1959). Poln. Akad. Wiss.

E. BAYER

Weinsäure. G. BROCKELT und R. POHLOUDEK-FABINI¹ stellen fest, daß sich Weinsäure in Anwesenheit von Uranylacetat in ein polarographisch aktives Produkt, vermutlich Glyoxal, umsetzt und auf diese Weise indirekt polarographisch bestimmt werden kann. — *Arbeitsvorschrift.* 5 ml der Probelösung (etwa 0,1 m) werden mit 0,5 ml 0,1 m Uranylacetatlösung vermischt, 30 min mit einer Asta-Analysen-Quarzlampe (800 W, 45 cm Brennerabstand) belichtet. Mit 1 ml 0,4 m Dinatriumphosphatlösung wird auf einen pH-Wert von 6,3–6,8 gebracht, zum Sieden erhitzt und nach Abkühlen auf genau 6,5 ml ergänzt, dann durch eine G3-Fritte filtriert. 5 ml des Filtrats werden polarographiert ($t = 3,17$ sec, $m = 2,78$ mg/sec in Luft bei 44 cm Hg-Säule), nachdem mit Stickstoff entlüftet,

mit 0,1 ml 40%iger Natronlauge versetzt und abermals 10 sec entlüftet wurde. Das Polarogramm wird bei $-1,0$ V beginnend aufgenommen. Ausgewertet wird mit Vergleichspolarogrammen, wobei erforderlich ist, daß nach Zugabe der Natronlauge in stets gleichen Zeiten gearbeitet wird, da die Stufenhöhe mit der Zeit abnimmt. 0,1 mg Weinsäure ist ohne, 0,01 mg mit Kompensation des Kapazitätsstroms erfaßbar.

¹ Pharmazie 14, 377—380 (1959). Univ. Greifswald.

K. CRUSE

Kohlenhydrate. E. J. BOURNE, D. H. HUTSON und H. WEIGEL¹ haben die *Wanderweiten von 40 Kohlenhydraten* bei Papierionophorese auf Whatman 3MM mit 15 V/cm in 0,1 m Natriummolybdatlösung (mit Schwefelsäure auf pH 5 eingestellt) gemessen und die Werte als auf die Wanderung von D-Glucit bezogene Zahlenwerte angegeben. Die Werte sind um den elektroosmotischen Effekt durch Vergleich mit dem Verhalten von Glycerin korrigiert. Die Kennzeichnung der Flecken erfolgt mit dem Gemisch Aceton, Silbernitrat und alkoholische Natronlauge nach W. E. TREVELYAN, D. P. PROCTER und J. S. HARRISON². Einige *Pentosen* und *Hexosen* lassen sich nach dieser Methode wirksam und schnell von den entsprechenden Alkoholen trennen. Da sich Kohlenhydrate mit 1,3-, 1,4- und 1,2- oder 1,6-Glucosidbindungen unterscheiden, ist die Methode auch zur Bestimmung von *Trisacchariden* verwendbar, wenn diese nach Reduktion untersucht werden. Einflüsse bestimmter Strukturen auf die Wanderweiten werden erörtert.

¹ Chem. and Ind. 1959, 1047—1048. Univ. London, Englefield Green, Surrey (England). — ² Nature (London) 166, 444 (1950); vgl. diese Z. 137, 115 (1952/53).

K. CRUSE

Zur quantitativen Bestimmung von Zuckern durch Papierchromatographie arbeitet C. M. WILSON¹ in folgender Weise: Die Lösungen, die die zu bestimmenden Zucker enthalten, werden in Zwischenräumen von 3,0 cm auf einem Streifen Papier in solchen Mengen aufgetragen, daß 10—100 μ g jeden Zuckers vorhanden sind. Eine Standardlösung, die alle zu bestimmenden Zucker enthält, wird in gleicher Weise aufgetragen. Die Entwicklung erfolgt absteigend (3mal) mit Pyridin-Wasser (6:4:3) in einem „Chromatocab“. Danach wird das Papier mindestens 4 Std an der Luft getrocknet. Anschließend wird es in 40—50 ml Anilinhydrogenphthalatlösung (siehe unten) getaucht, die sich in einer Glaswanne des „Chromatocab“ befindet. Eine Glasrolle hält das Papier untergetaucht, während es durch die Lösung gezogen wird. Dann wird das Papier unter einem *Abzug wieder an der Luft* getrocknet und anschließend 10 min auf 105° C zur Entwicklung der Flecke erhitzt. Die einzelnen Flecke werden in Rechtecke ausgeschnitten, die alle für einen Zucker gleich sein müssen. Dann wird das Papier in Streifen geschnitten und in einem Probierglas mit 4 ml Eluierungsmittel (siehe unten) versetzt. Die Gläschen werden während 1 Std 2 oder 3mal geschüttelt. Dann wird die Absorption der Lösungen bei 390 nm für *Hexosen* und *Rhamnosen* und bei 360 nm für *Pentosen* bestimmt. Die Menge der Zucker wird einer Eichkurve entnommen. Es wurden *Aldohexosen*, *Aldopentosen* und *Rhamnose* mit Fehlern von $\leq 2\%$ bestimmt. — *Anilinhydrogenphthalatlösung.* Man löst 1,66 g o-Phthalsäure und 0,91 ml Anilin in 48 ml 1-Butanol, 48 ml Äthyläther und 4 ml Wasser. Unter Kühlung ist das Reagens 2 Wochen haltbar. — *Eluierungsmittel.* Man versetzt 29 ml 36%ige Salzsäure mit 420 ml 95%igem Alkohol und füllt auf 500 ml mit Wasser auf.

¹ Analyt. Chemistry 31, 1199—1201 (1959). Univ. New Brunswick, N. J. (USA).

JOHANNA SEPP

Die quantitative Bestimmung reduzierender Zucker nach papierchromatographischer Trennung beschreibt A. J. PHILIPP¹. 20—500 μ g der Zucker können mit einem Fehler von 0,8—5,4% bestimmt werden. — *Arbeitsweise.* Man bringt

0,001—0,004 ml der Probelösung auf 2 getrennte Papiere, entwickelt gleichzeitig und macht die Flecken auf einem Papier mit dem Reagens nach J. L. BRYSON und T. J. MITCHELL² sichtbar. Die entsprechenden Zonen auf dem unbehandelten Papier schneidet man aus und bringt sie in Röhrchen mit 10 ml Methanol. Man erhitzt die Röhrchen 20 min auf 65° C in einem Wasserbad, überführt die Eluate in andere Röhrchen (20 × 2,5 cm), fügt 3 ml Reagenslösung zu (1-Propanol-Anilin-Phosphorsäure [75:0,5:0,5]) und erhitzt 20 min in einem siedenden Wasserbad. Dann versetzt man mit 5 ml Methanol und mißt die gelbbraune Färbung bei 400 nm. Einen Blindwert erhält man durch Verwendung eines Stückes zuckerfreien Papiers.

¹ *Analyt. Chemistry* **31**, 1615—1616 (1959). Univ. Athen (Griechenland). —

² *Nature* (London) **167**, 864 (1951).

JOHANNA SEPP

Nachweis von Uronsäuren und Mucopolysacchariden mit dem Anthronreagens.

N. BLUMENKRANTZ¹ stellt fest, daß Uronsäuren und Mucopolysaccharide in konz. Schwefelsäure gelöst mit einer alkoholischen Anthronlösung eine rotviolette Farbe mit einem Absorptionsmaximum bei 535 nm geben, während bei der Reaktion mit anderen Sacchariden eine grüne bis grüngelbe Farbe auftritt. Mit dem üblichen Anthronreagens (Anthon in konz. Schwefelsäure) und in wäßriger Lösung läßt sich diese Unterscheidung nicht durchführen. — *Methode*. Die zu untersuchende Substanz wird in einer Konzentration von 100 µg/ml in konz. Schwefelsäure gelöst. Zu 1 ml dieser Lösung gibt man vorsichtig 0,5 ml der alkoholischen Anthronlösung (1 mg/ml Anthron in absol. Alkohol; die Lösung ist stets frisch herzustellen). Nach dem Mischen wird die Lösung 16 Std bei 37° C gehalten. Die Messung wird bei 535 nm in einem Coleman-Spektrophotometer gegen eine Standardlösung mit 100 µg Glucuronlacton/ml konz. Schwefelsäure durchgeführt.

¹ *Laboratorio* (Granada) **28**, 207—213 (1959). Univ. Jerusalem (Israel) und Univ. Tucuman (Argentinien).

IRMGARD PFITZER

Die Abtrennung von Fructose-1-phosphat an Ionenaustauschern unter Verwendung von Borat als Elutionsmittel beschreibt Y. HARA¹. Ein Gemisch von Glucose-1-phosphat, Glucose-6-phosphat, Fructose-1-phosphat, Fructose-6-phosphat und Fructose-1,6-diphosphat (alle in wäßrigem Ammoniak, pH 8,5, gelöst) werden auf eine Säule (0,9 × 10,5 cm) mit Dowex 1 in der H⁺-Form (200—400 mesh) aufgebracht. Etwa vorhandene freie Zucker werden mit 100 ml 1 · 10⁻³ m Ammoniak eluiert. Die Zuckerphosphate werden dann durch Boratpuffer verschiedener Molarität getrennt. 1. 2,5 · 10⁻² m Ammoniumchlorid + 1 · 10⁻² m Natriumtetraborat (Glucose-1-phosphat). 2. 2,5 · 10⁻² m Ammoniumchlorid + 2 · 10⁻³ m Ammoniak + 1 · 10⁻³ m Natriumtetraborat (Glucose-6-phosphat). 3. 2,5 · 10⁻² m Ammoniumchlorid + 2 · 10⁻³ m Ammoniak + 1 · 10⁻⁴ m Tetraborat (Fructose-1-phosphat). 4. 2,5 · 10⁻² m Ammoniumchlorid + 2 · 10⁻³ m Ammoniak + 1 · 10⁻⁵ m Tetraborat (Fructose-6-phosphat). 5. 2 · 10⁻² m Salzsäure und 2 · 10⁻² m Natriumchlorid (Fructose-1,6-diphosphat). Man verwendet je 1 l jeder Elutionsmischung bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 1,5 ml/min und fängt Fraktionen von 50 ml auf. Die Phosphate werden papierchromatographisch nach den Methoden von R. S. BANDURSKI und B. AXELROD² oder S. BURROWS, F. S. M. GRYLLS und J. S. HARRISON³ identifiziert.

¹ *J. Biochem.* (Tokyo) **46**, 571—573 (1959). Okayama Univ., Med. School, Okayama (Japan). — ² *J. biol. Chemistry* **193**, 405 (1951); vgl. diese Z. **137**, 312 (1952/53). — ³ *Nature* (London) **170**, 800 (1952); vgl. diese Z. **143**, 318 (1954).

URSULA BAUMANN

Für die Gegenstromverteilung von aromatischen Kohlenwasserstoffen eignet sich nach YI-CHUNG CHANG und R. D. WOTRING¹ gut das System β, β' -Hydroxydi-propionitril-Isocotan. Die Verteilungskoeffizienten, welche von 24 aromatischen Kohlenwasserstoffen ermittelt wurden, liegen zwischen 0,52 und 14 und hängen von der Größe der Alkylseitenketten ab. Weiter beschreiben die Verff. die Gegenstromverteilung eines Gemisches von Naphthalin, 1-Methylnaphthalin und Tetralin. Trägt man das Verhältnis der Konzentrationen in zwei aufeinanderfolgenden Trenneinheiten gegen die laufenden Nummern der Trenneinheiten oder gegen die Zahl der Trennschritte auf, so lassen sich aus der daraus resultierenden Kurve die Verteilungskoeffizienten und Aussagen über die Homogenität der Proben gewinnen. Es wird eine Formel angegeben, mit deren Hilfe sich die genaue Lage von Peaks in der Verteilungskurve berechnen läßt. Das Verfahren hat sich zur Abtrennung und Charakterisierung von in Petroleumfraktionen und Kohlenteerölen enthaltenen Stoffen bewährt.

¹ Analyt. Chemistry **31**, 1501—1504 (1959). U.S. Dept. Interior, Morgantown, W. Va. (USA).
H. GARSCHAGEN

Über die Trennung von isomeren aromatischen Kohlenwasserstoffen berichten J. FRANC und J. KNÍZEK¹. Die Verff. nitrieren die Probe und trennen die entstandenen Nitroprodukte papierchromatographisch. Der Nachweis der Substanzen erfolgt nach Reduktion zum Amin mit Ehrlichschem Reagens. — *Arbeitsweise*. Die Probe wird zunächst in der Kälte mit rauchender Salpetersäure nitriert und dann mit einem Gemisch von konz. Salpetersäure und Schwefelsäure erhitzt. Hierauf taucht man Whatman-Papier Nr. 1 dreimal in eine 20%ige Lösung von Petroleum (Fraktion 190—275° C) in Benzin und verflüchtigt das Lösungsmittel. Man bringt 1 μ l der 1%igen Probelösung auf und entwickelt mit Äthanol-Essigsäure-Wasser (100:5:70). Dann besprüht man mit einer 10%igen Zinn(II)-chloridlösung und weist die entstandenen Amine mit einer 2%igen Lösung von Ehrlichschem Reagens nach. Für 27 Nitroverbindungen sind R_f-Werte angegeben.

¹ Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 2299—2305 (1959). Forsch.-Inst. org. Synth., Pardubice-Rybitví (ČSR).
G. KAINZ

Eine spezifische Nachweisreaktion für die Fluorengruppierung geben E. SAWICKI und W. ELBERT¹ an. Fluoren und seine Derivate werden in mit Tetramethylammoniumhydroxydlösung alkalisch gemachter Dimethylformamidlösung durch Luft zu Fluorenon oxydiert, das mit Kaliumborhydrid in der Siedehitze zum farbigen Fluorenol-anion reduziert wird. Diese Reaktion geben nur Fluoren-derivate, die außer in der 9-Methylengruppe keinen atiden Wasserstoff oder saure H- oder OH-Gruppen besitzen. — *Ausführung*. In einem 10 ml-Zentrifugenröhrchen versetzt man 0,5 ml der in Dimethylformamid gelösten Probe mit 1 Tr. 10%iger wäßriger Tetramethylammoniumhydroxydlösung und schüttelt 3 min kräftig. Nach Zusatz von 20—25 mg gepulvertem Kaliumborhydrid wird die Mischung zum heftigen Sieden gebracht. Es tritt die (meist kräftig rote) Farbe des Fluorenol-anions auf. Beim Abkühlen und Schütteln entsteht wieder das gelbe Fluorenol. Bei den meisten Verbindungen kann dieser Farbwechsel beliebig oft wiederholt werden. Für 12 Substanzen sind die Farben im Original angegeben. Die Nachweisgrenzen liegen zwischen 3 und 40 μ g. Polycyclische p-Chinone und Fluorenone² geben ebenfalls positive Reaktion.

¹ Chemist-Analyst **48**, 68—69 (1959). Robert A. Taft Sanitary Engng. Center, Cincinnati, Ohio (USA). — ² SAWICKI, E., T. W. STANLEY u. T. R. HAUSER: Analyt. Chemistry **30**, 2005 (1958); vgl. diese Z. **171**, 237 (1959).

MARGOT ZIMMERMANN

Zur spektralphotometrischen Bestimmung von kondensierten Aromaten ergänzt A. J. LINDSEY¹ eine frühere Arbeit² durch die Angabe von Lichtabsorptionsmaxima und der zugehörigen Extinktionen für 23 reine Verbindungen. Die Faktoren sollen unter Umständen auch zur Bestimmung der Verbindungen in Mehrkomponentengemischen, wie sie bei chromatographischen Auftrennungen anfallen, benutzt werden können.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 101–104 (1959). Sir John Cass College, London (England). — ² LINDSEY, A. J.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 175 (1959); vgl. diese Z. **172**, 436 (1960). E. BAYER

Methoden zur Bestimmung von Sulfathiazol, die zur Fabrikationskontrolle dienen können, werden von A. MISS und S. IANCU¹ beschrieben. Die Verfahren berücksichtigen im Gegensatz zu den in der Literatur empfohlenen Methoden die Anwesenheit von Chloriden, Sulfanilsäure und anderen Verunreinigungen in den technischen Produkten. — Die *Bestimmung von Sulfathiazol neben Sulfanilsäure* erfolgt durch potentiometrische Titration mit 0,02 n Silberacetatlösung in schwach ammoniakalischer Lösung bei p_H 8–8,5. Als Indicatorelektrode dient ein 5 mm breites Silberblech, Vergleichselektrode ist eine Ag-Elektrode, die in 0,01 n $AgNO_3$ -Lösung taucht, die Verbindung erfolgt durch ein Papierfilter (10 mm breit, 150 mm lang), das mit gesätt. KNO_3 -Lösung getränkt ist. Auch ein Überschuß von Sulfanilsäure beeinflusst die Bestimmung von Sulfathiazol nicht. Die Titration kann auch visuell erfolgen, indem man mit einem Überschuß an Ag-Acetat versetzt, filtriert und den Silberrest im Filtrat mit Rhodanidlösung zurücktitriert. Bei der potentiometrischen Titration werden 99,3–100,8% der vorhandenen Sulfathiazolmenge wiedergefunden. — In *NaCl-haltigen Produkten* gibt das beschriebene Verfahren richtige Resultate, wenn maximal 3 Mole NaCl auf 1 Mol Sulfathiazol vorhanden sind. Bei höheren NaCl-Gehalten muß wie nachstehend angegeben, getrennt werden. — *Zur Analyse von NaCl-haltigen technischen Rohprodukten* extrahiert man die zu untersuchende Probe im Soxhlet-Apparat mit wasser- und aldehydfreiem Aceton. NaCl und Sulfanilsäure bleiben im Rückstand. Sulfathiazol geht zu 99,93% in Lösung und kann in dem meist braun gefärbten Filtrat durch potentiometrische Titration mit Ag-Acetatlösung (Ammoniumacetat als Puffer), oder durch potentiometrische Titration mit 0,1 n Natronlauge an einer Antimonelektrode bestimmt werden (Fehler einige Hundertel-Prozent). Die potentiometrische Titration mit $NaNO_2$ -Lösung gibt wegen der meist anwesenden Amine zu hohe Resultate. Die Bestimmung von Chlorid durch Titration mit Silbernitratlösung wird in salpetersaurer Lösung ($p_H \sim 1$) durch Sulfathiazol nicht gestört. Zur Bestimmung der Sulfanilsäure in den technischen Produkten titriert man in einer Probe die Summe Sulfanilsäure und Sulfathiazol mit $NaNO_2$ -Lösung, in einer anderen Probe wird Sulfathiazol allein mit Ag-Acetat bestimmt. Sulfanilsäure ergibt sich aus der Differenz.

¹ Studii Cercetări Chim. (Bucureşti) **7**, 125–136 (1959) [Rumänisch]. (Mit franz. Zus.fass.) A. KURTENACKER

Berichtigung

In der Arbeit „Eine oxydimetrische Bestimmungsmethode für Diacetyl“ von F. WOLF¹ soll es in der Überschrift sowie in den Kopfleisten der Seiten 413, 415, 417, 419, 421, 422 statt oxydimetrische oxydative Bestimmungsmethode heißen.

¹ Diese Z. **172**, 413 (1960).